

Beiträge zur Chemie der Boracyclohexadiene

Hans-Otto Berger

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552316_0057

Beiträge zur Chemie der Boracyclohexadiene

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Hans-Otto Berger
aus
Amberg

1978



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 28.7.1978

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1974
bis Januar 1978 im Institut für Anorganische Chemie der
Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Meinem Lehrer danke ich für sein ständiges Interesse, für
viele wertvolle Anregungen und seine großzügige Unterstützung
bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1	Einleitung und Aufgabenstellung 1
2	Vorbemerkungen zur Darstellung der 1-Bora-4-hetero- cyclohexadiene(2,5) 5
2.1	Methoden zur Darstellung von 1,4-Diheterocyclohexa- dienen(2,5) 5
2.1.1	Darstellung durch Eliminierungen aus Derivaten der 1,4-Diheterocyclohexane 5
2.1.2	Darstellung durch Reduktion von 1,4-Diheteroben- zolen 5
2.1.3	Darstellung durch Verknüpfung von Ethylenderivaten . 6
2.1.4	Darstellung durch Ringschluß unter Quaternisierung eines Phosphins 6
2.1.5	Darstellung durch Addition von Carbenanaloge an Alkine 7
2.1.6	Darstellung durch Ringschluß von β -Keto- bzw. Enol- derivaten 9
2.1.7	Darstellung durch Cycloadditionen an Element- dialkinyilverbindungen 10
2.1.8	Darstellung durch Heteroatom-Austausch 11
2.2	Zur Darstellung von 1-Bora-4-heterocyclohexadienen geeignete Verfahren 12
3	Beschreibung der Ergebnisse
3.1	Dialkinylborane 14
3.1.1	Darstellung der Diethylaminodialkinylborane 15
3.1.1.1	Diethylaminodipropinylboran, <u>1</u> 15
3.1.1.2	Diethylaminodiethinylboran, <u>2</u> 15
3.1.2	Spektroskopische Untersuchungen 18
3.1.2.1	NMR-Spektren 18
3.1.2.2	IR-Spektren 20
3.1.2.3	Massenspektrum 20
3.2	1-Bora-4-stannacyclohexadiene(2,5) 22
3.2.1	Aufbau des Ringsystems 22

3.2.2	Reaktionen der 1-Bora-4-stannacyclohexadiene(2,5) (unter Erhalt des Ringgerüsts)	2
3.2.2.1	1-Alkoxy-1-bora-4-stannacyclohexadiene(2,5)	2
3.2.2.2	1-Alkyl-1-bora-4-stannacyclohexadiene(2,5)	2
3.3	1-Bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5)	3
3.3.1	Aufbau des Ringsystems	3
3.3.1.1	Addition primärer Phosphine an Dialkynylborane	3
3.3.1.2	aus 1-Bora-4-stannacyclohexadienen(2,5) durch Zinn- Phosphor-Austausch	3
3.3.2	Reaktionen der 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5)	3
3.3.2.1	Substitutionsreaktionen am Bor	3
3.3.2.1.1	1-Halogen-1-bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5)	3
3.3.2.1.2	1-Alkoxy-1-bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5)	3
3.3.2.1.3	1-Alkyl-1-bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5)	3
3.3.2.2	Ligandenaustauschreaktionen am Phosphor	4
3.3.2.3	Additionsreaktionen am Phosphor	4
3.4	1-Bora-4-arsacyclohexadiene(2,5)	4
3.4.1	Aufbau des Ringsystems	4
3.4.1.1	Addition primärer Arsine an Dialkynylborane	4
3.4.1.2	Zinn-Arsen-Austausch aus 1-Bora-4-stannacyclohexa- dienen(2,5)	5
3.4.2	Ligandenaustausch am Arsen	5
3.5	1-Bora-4-azacyclohexadiene(2,5)	5
3.6	1-Bora-4-thiacyclohexadiene(2,5)	5
3.7	Spektroskopische Untersuchungen an 1-Bora-4-hetero- cyclohexadienen(2,5)	5
3.7.1	NMR-spektroskopische Daten	5
3.7.1.1	^{11}B -NMR-Spektren	5
3.7.1.2	^{13}C -NMR-Spektren	6
3.7.1.3	^1H -NMR-Spektren	7
3.7.1.4	^{119}Sn -NMR-Spektren	8
3.7.1.5	^{31}P -NMR-Spektren	8
3.7.1.6	Strukturelle Folgerungen	8
3.7.2	IR-Spektren	8
3.7.3	Massenspektren	8
3.7.3.1	1-Bora-4-stannacyclohexadiene(2,5)	8
3.7.3.2	1-Bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5)	9

	Seite
3.7.3.3	1-Bora-4-arsacyclohexadiene(2,5) 97
3.8	Untersuchungen zur 1,4-Diboracyclohexadien(2,5)- nido-Tetracarbahexaboran-Umlagerung 98
3.8.1	Allgemeines 98
3.8.2	Reaktionen des 1,3,4,4,5-Pentamethyl-1-bora-4-stannacyclohexadiens(2,5), <u>4c</u> 100
3.8.3	Reaktionen des 1-Diethylamino-3,4,4,5-tetramethyl- -1-bora-4-stannacyclohexadiens(2,5), <u>4a</u> 104
3.8.4	Spektroskopische Untersuchungen und strukturelle Folgerungen 106
3.8.4.1	nido-2,3,4,5-Tetracarbahexaborane 106
3.8.4.1.1	NMR-spektroskopische Daten 106
3.8.4.1.2	Massenspektroskopische Daten 108
3.8.4.2	2,5-Diboryl-1-boracyclopentene(2) 108
3.8.4.2.1	NMR-spektroskopische Daten 108
3.8.4.2.2	Massenspektroskopische Daten 110
3.9	1-Hetero-4-phosphacyclohexadiene(2,5) 111
3.9.1	Dialkynylsilane, -stannane und -phosphine 111
3.9.2	1,4-Diphosphacyclohexadiene(2,5) 112
3.9.3	1-Sila-4-phosphacyclohexadiene(2,5) 113
3.9.4	1-Stanna-4-phosphacyclohexadiene(2,5) 114
3.9.5	Spektroskopische Untersuchungen 116
3.9.5.1	Phenyldialkynylphosphine 116
3.9.5.2	1,4-Diphenyl-1,4-diphosphacyclohexadien(2,5) 117
3.9.5.3	1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-phosphacyclo- hexadien(2,5) 118
4	Experimenteller Teil 120
4.1	Allgemeine Arbeitsmethoden 120
4.2	Spektren 120
4.3	Ausgangsverbindungen 121
4.4	Beschreibung der Versuche 124
5	Zusammenfassung der Ergebnisse 161
5.1	1-Bora-4-heterocyclohexadiene(2,5) 161
5.2	1,4-Diboracyclohexadiene(2,5) 163
5.3	1-Hetero-4-phosphacyclohexadiene(2,5) 164
6	Literaturverzeichnis 165

Verwendete Abkürzungen

R	organische Reste
X, Y	funktionelle Reste oder Heteroatome
M	Metall
Me	Methyl
Et	Ethyl
ⁿ Pr	n-Propyl
ⁿ Bu	n-Butyl
^t Bu	tertiär-Butyl (t-Butyl)
Ph	Phenyl
Hal	Halogenid
LM	Lösungsmittel
Fp.	Festpunkt
Sdp.	Siedepunkt
AIBN	Azo-iso-butyronitril
THF	Tetrahydrofuran
RT	Raumtemperatur
Δ	Temperaturerhöhung
HV	Vakuum der Quecksilberdiffusionspumpe
ÖV	Vakuum der Ölpumpe
WV	Vakuum der Wasserstrahlpumpe
ber., gef.	berechnet, gefunden
S.	Seite
Lit.	Literatur
min	Minuten
h	Stunden
d	Tage
NMR	kernmagnetische Resonanz
δ, Δ	chem. Verschiebung, Änderung der chem. Verschiebung
s, d, t, q, m	Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Multiplett
ⁿ J _{A^mB}	Kopplungskonstante über n Bindungen zwischen den Kernen ¹ A und ^m B
TMS	Tetramethylsilan
MS	Massenspektroskopie
m/e	relative Masseneinheiten

m^* Signal eines metastabilen Ions; durch m^* gesicherte Zerfälle sind durch einen Doppelpfeil gekennzeichnet, der m/e -Wert des metastabilen Ions ist dann in Klammern beigefügt

IR Infrarot

w schwach

m mittel

s stark

vs sehr stark

sh Schulter

-7- Seite 7

(7) Gleichung 7

7 Verbindung 7

7) Literaturzitat 7

1 Einleitung und Aufgabenstellung

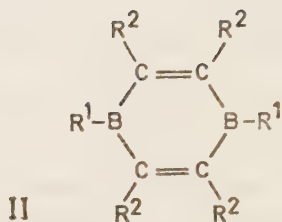
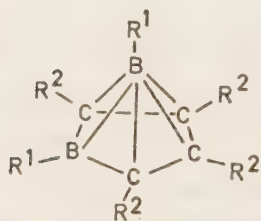
Die HÜCKELsche $(4n + 2)\pi$ -Elektronenregel¹⁾ dient nicht nur in der organischen Chemie als Kriterium für die Aromatizität einer Verbindung, sondern bewährt sich auch bei Bor-Stickstoff-Heterocyclen als nützliches Prinzip zur Vorhersage von Ringplanarität und Elektronendelokalisierung^{2,3,4)}. Ebenso läßt sie sich auf Bor-Kohlenstoff-Heterocyclen anwenden. So stellen die von ASHE^{5,6)} und HERBERICH^{7,8)} auf verschiedenen Wegen synthetisierten Borabenzolanionen 6π -Elektronensysteme dar und können in komplexchemischer Hinsicht mit dem Cyclopentadienylanion oder Benzol verglichen werden^{6,8)}.

Ein Satz mathematisch einfacher Regeln, die über die polyedrische Struktur von Carboranen und höheren Boranen Aussagen machen, wurde 1971 von WADE^{9,10)} aufgestellt. Werden die n Gerüst-atome dieser Verbindungen durch $n + m$ Elektronenpaare gebunden, so besetzen diese Atome n Ecken eines $(n + m - 1)$ -eckigen deltaedrischen Polyeders. Für $m = 1, 2, 3$ oder 4 ergeben sich so die closo-, nido-, arachno- oder hypho-Strukturen, in denen jeweils keine, eine, zwei oder drei Ecken des Polyeders unbesetzt sind.

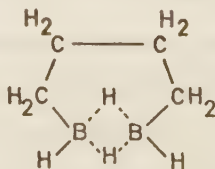
Nach diesen Regeln sollte bei sechsatomigen 16 -Elektronensystemen der Zusammensetzung $(BR^1)_2(CR^2)_4$ die nido-Struktur I einer fünfseitigen Pyramide gegenüber der arachno-Struktur II des (zudem nach HÜCKEL als 4π -Elektronensystem antiaromatischen) $1,4$ -Diboracyclohexadiens bevorzugt sein.

In der Tat besitzen die bisher bekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse die nido-Struktur I, wenn es sich bei R^1 und R^2 um Wasserstoff¹¹⁾ oder Alkylgruppen^{12,13)} handelt. Sind jedoch $R^1 = \text{Fluor}$ und R^2 Wasserstoff oder eine Methylgruppe, so tritt

die Sechsringstruktur II auf¹⁴⁾.



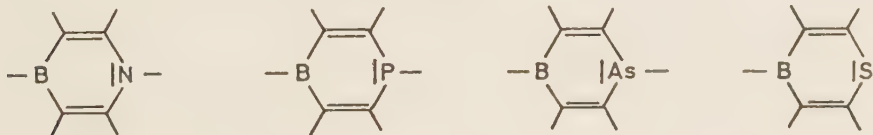
Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß in diesem Fall das Bor seinen Elektronenmangel eher durch π -Rückbindung vom Fluor unter Ausbildung einer chinoiden Struktur als durch Bildung eines Polyeders mindert. Auch in anderen Fällen verändern Halogensubstituenten den Gerüstelektronenbedarf des Bor-Clusters. So haben z.B. die neutralen Borchloride B_8Cl_8 ¹⁵⁾ und B_9Cl_9 ¹⁶⁾ trotz verschiedener Gerüstelektronenzahlen die gleichen Strukturen wie die Dianionen $B_8H_8^{2-}$ ¹⁷⁾ und $B_9H_9^{2-}$ ¹⁸⁾. Die Bildung von Isomeren mit Ring- oder Polyederstruktur könnte aber auch auf den unterschiedlichen Darstellungsmethoden beruhen. So entstehen die 1,4-Difluoro-1,4-diboracyclohexadiene bei der Umsetzung der Hochtemperaturspezies Bormonofluorid mit Alkinen, während das nido-Tetracarbahexaboran $C_4B_2H_6$ bei der Pyrolyse des 1,2-Tetramethyldiborans¹⁹⁾ entsteht, einer Verbindung, in der durch die Bor-Wasserstoff-Bor-Dreizentrenbindungen ein gewisser Anteil von Bor-Bor-Bindung bereits vorhanden ist:



Ein Ziel dieser Arbeit sollte daher sein, zu untersuchen, ob thermodynamische oder kinetische Kriterien die Struktur der Isomeren bestimmen. Wahrscheinlich ist die Polyederstruktur thermodynamisch begünstigt.

So sollten aus dem 1-Bora-4-stannacyclohexadien²⁰⁾ durch Umsetzung mit Alkyldihalogenboranen 1,4-Diboracyclohexadiene II entstehen, wenn eine kinetische Produktkontrolle vorliegt, aber nido-Tetracarbahexaborane I, wenn elektronische Einflüsse dominieren. In diesem Fall müßten Carborane mit stark π -rückbindenden Substituenten (z.B. Dialkylaminogruppen) an den Boratomen in die Cyclohexadienstruktur II umlagern.

Eine weitere Verknüpfung zwischen HÜCKEL-Regel und den WADEschen Regeln stellen die 1-Bora-4-aza-, 1-Bora-4-phospha, 1-Bora-4-arsa- und 1-Bora-4-thia-cyclohexadiene her.

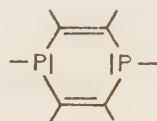
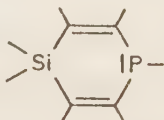
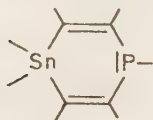


Sie stellen 18-Elektronen-arachno-Systeme dar und erfüllen als 6π -Elektronensysteme formal die HÜCKELsche Aromatizitätsbedingung.

Mit einer bedeutenden Delokalisierung der π -Elektronen ist jedoch nur dann zu rechnen, wenn die Ringe planar sind und die Elektronenlücke am Bor nicht durch π -Rückbindung von exocyclischen Liganden blockiert wird.

Um diese Vermutung zu überprüfen, sollten Heterocyclen dieses Typs synthetisiert und spektroskopisch untersucht werden.

Die Synthese einiger anderer, nicht borhaltiger 1,4-Diheterocyclohexadiene erschien interessant und notwendig, um sie als Vergleichssysteme für spektroskopische Untersuchungen und/oder als Ausgangsverbindungen zur Darstellung der obengenannten Ringsysteme einzusetzen. Als Beispiele seien aufgeführt:



2 Vorbemerkungen

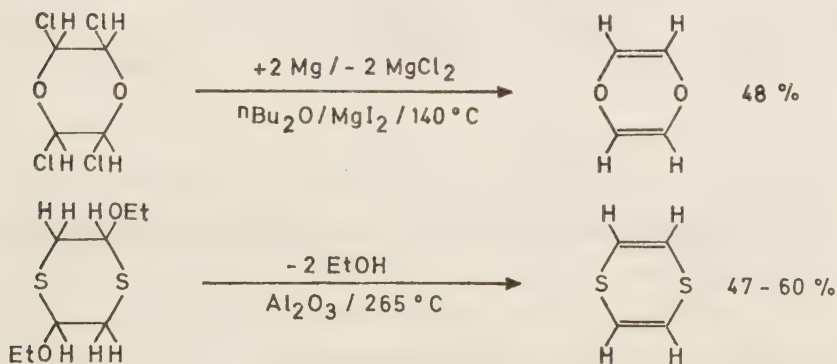
zur Darstellung der 1-Bora-4-heterocyclohexadiene(2,5)

2.1 Methoden zur Darstellung von 1,4-Diheterocyclohexadienen (2,5)

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit war bereits eine Reihe von 1,4-Diheterocyclohexadienen(2,5) bekannt. Nachfolgend wird ein Überblick über diese Verbindungen und ihre Synthesen gegeben.

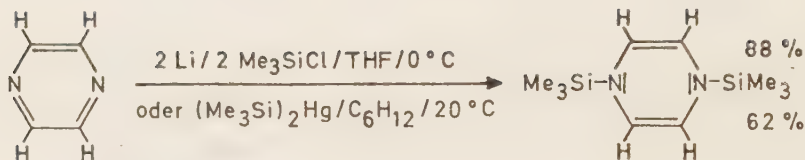
2.1.1 Darstellung durch Eliminierungen aus Derivaten der 1,4-Diheterocyclohexane

Durch Eliminierungsreaktionen lassen sich bekanntlich C=C-Doppelbindungen erzeugen. Diese Methode fand auch zur Synthese von 1,4-Diheterocyclohexadienen(2,5) Anwendung und zwar wurden so das 1,4-Dioxacyclohexadien(2,5)²¹⁾ und das 1,4-Dithiacyclohexadien(2,5)^{22,23)} erzeugt.



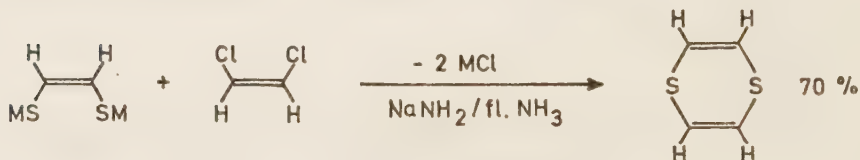
2.1.2 Darstellung durch Reduktion von 1,4-Diheterobenzolen

Die reduktive Silylierung von Pyrazin mittels Lithium/Trimethylchlorsilan²⁴⁾ oder Bis(trimethylsilyl)-quecksilber²⁵⁾ führt zum 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-diazacyclohexadien:



2.1.3 Darstellung durch Verknüpfung von Ethylenderivaten

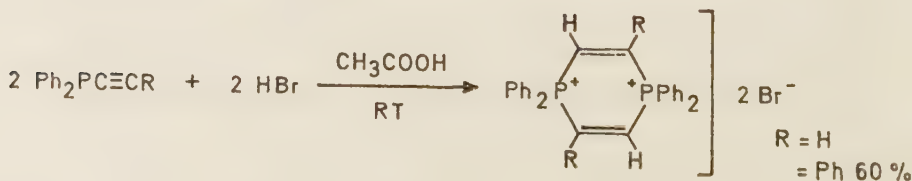
Die Umsetzung des Dinatrium- bzw. Dikaliumsalzes des cis-Dimercaptoethylens mit cis-Dichlorethylen ergibt das 1,4-Dithiacyclohexadien²⁶⁾:



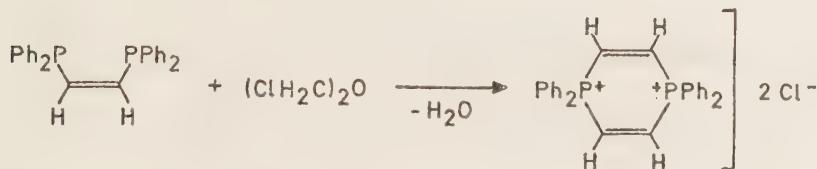
2.1.4 Darstellung durch Ringschluß unter Quaternisierung eines Phosphins

Dieser Reaktionstyp führt in einer Reihe von Varianten zu phosphorhaltigen 1,4-Diheterocyclohexadienen.

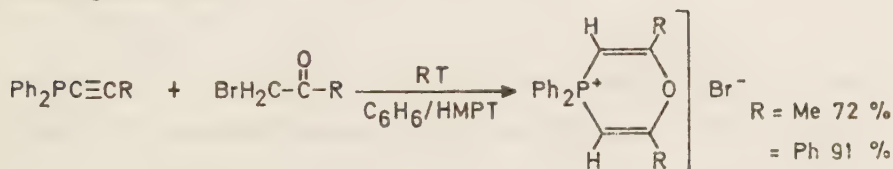
So dimerisieren Diphenylalkynylphosphine bei der Umsetzung mit Wasserstoff zu den 1,4-Diphosphoniacyclohexadiendibromiden^{27,28)}:



Auch die Umsetzung von cis-Bis(diphenylphosphino)-ethylen mit Bis(chlormethyl)-ether ergibt unter Wasserabspaltung das 1,4-Diphosphoniacyclohexadiendichlorid²⁸⁾:



Ein drittes Beispiel ist die Bildung der 1-Phosphonia-4-oxa-cyclohexadienkationen²⁹⁾ aus Diphenylalkinylphosphinen und α -Halogenketonen:

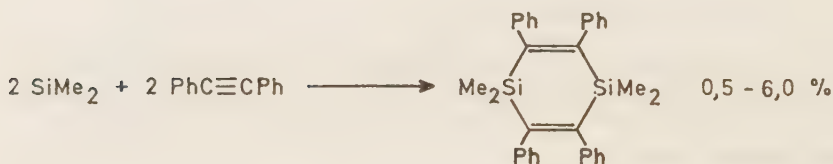
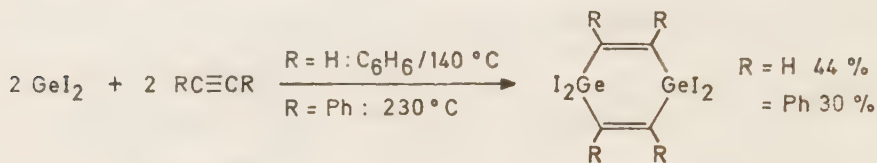


2.1.5 Darstellung durch Addition von Carbenanaloge an Alkine

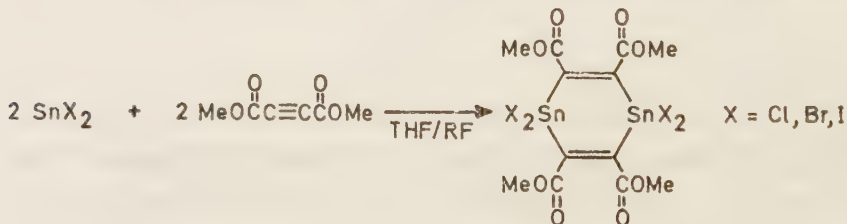
Dieses Verfahren lieferte eine Reihe von 1,4-Diheterocyclohexadienen(2,5), die naturgemäß nur eine Art Heteroatome enthalten.

So ergab die Umsetzung von Germaniumdijodid mit Tolan^{30,31)} oder Acetylen^{31,32)} bzw. von Dimethylsilylen (dargestellt durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan und Natrium in siedendem Xylol bzw. durch Cracken von Polydimethylsilan bei 250°C) mit Tolan^{31,33)} die entsprechenden 1,4-Digerma- und 1,4-Disilacyclohexadiene, die anfangs als Heterocyclopropene formuliert wurden und erst aufgrund von massenspektroskopischen Untersuchungen^{34,35)}, verbesserten Molekulargewichtsbestimmungen³⁶⁾, Röntgenstruktur-

analysen^{37,38)} und Elektronenbeugungsuntersuchungen³⁷⁾ als Sechsringe erkannt wurden.

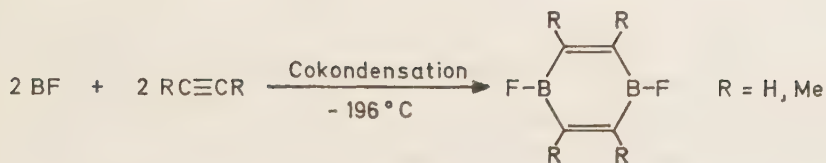


Derivate des 1,4-Distannacyclohexadiens ließen sich aus Zinn-dihalogeniden und Acetylendicarbonsäuredimethylester gewinnen³⁹⁾:

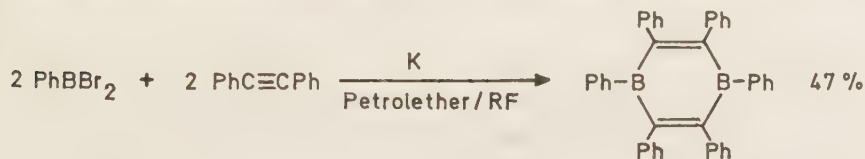


Die Umseizung von Dekaphenylpentastannan mit Tolan oder Acetylendicarbonsäuredimethylester führte jedoch lediglich zur Bildung von Zinn und Zinntetraphenyl³⁵⁾.

Zu diesem Reaktionstyp gehört auch die Darstellung der 1,4-Difluor-1,4-diboracyclohexadiene¹⁴⁾ aus Bormonofluorid (erhalten aus Bor und Bortrifluorid bei 1800-2000°C bei vermindertem Druck) und Acetylen, Propin oder Butin(2):



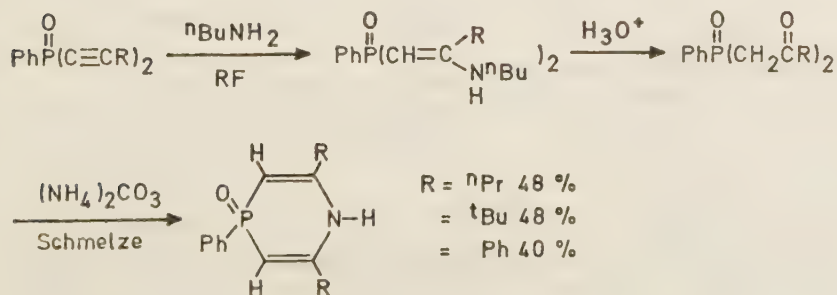
Beschrieben ist auch noch die Darstellung des Hexaphenyl-1,4-diboracyclohexadiens (oder eines entsprechenden Carborans) aus Tolan und Phenylidibromboran durch Einwirkung von Kalium⁴⁰⁾:



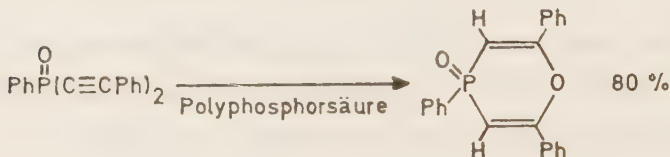
Diese Reaktion hat sich jedoch nicht als reproduzierbar erwiesen⁴¹⁾.

2.1.6 Darstellung durch Ringschluß von β -Keto- bzw. Enolderivaten

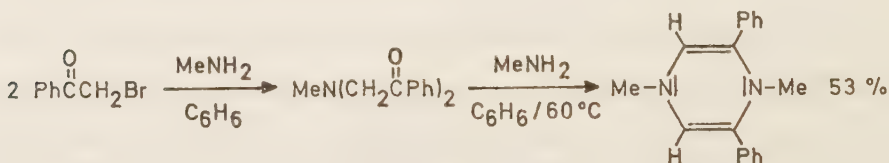
Phenyldialkynylphosphinoxide addieren n-Butylamin, wobei nicht 1- λ^5 -Phospha-4-azacyclohexadien-1-oxide entstehen, sondern offenkettige Enaminderivate, die durch Hydrolyse in die entsprechenden β -Diketoverbindungen übergehen. Ihre Umsetzung mit Ammoniumcarbonat liefert die 1- λ^5 -Phospha-4-aza-cyclohexadien(2,5)-1-oxide⁴²⁾:



Bei Einwirkung von Polyphosphorsäure gehen Phenylldialkynylphosphinoxide über Phosphorsäurevinylester in 1- λ^5 -phospha-4-oxacyclohexadien(2,5)-1-oxide über⁴³⁾:

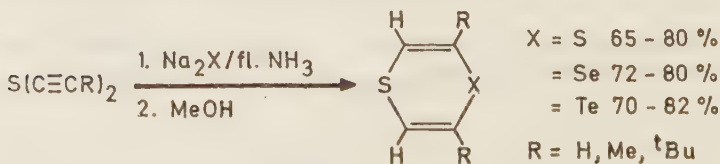


Auch ein Derivat des 1,4-Diazacyclohexadiens wurde aus der β -Diketoverbindung dargestellt⁴⁴⁾:

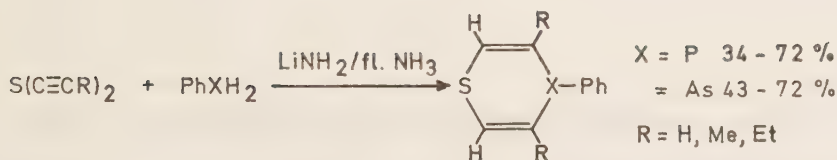


2.1.7 Darstellung durch Cycloadditionen an Elementdialkynylverbindungen

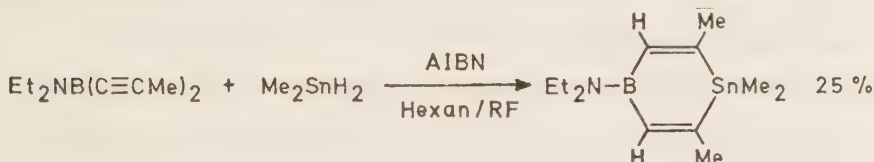
Durch Addition von Natriumsulfid, -selenid und -tellurid an Dialkynylsulfide erhält man 1,4-Dithia-, 1-Thia-4-selena- und 1-Thia-4-telluracyclohexadiene⁴⁵⁾:



Vergleichbar damit ist die Bildung von 1-Thia-4-phospha- und 1-Thia-4-arsacyclohexadienen aus Dialkynylsulfiden und Phenylphosphin bzw. -arsin⁴⁶⁾:



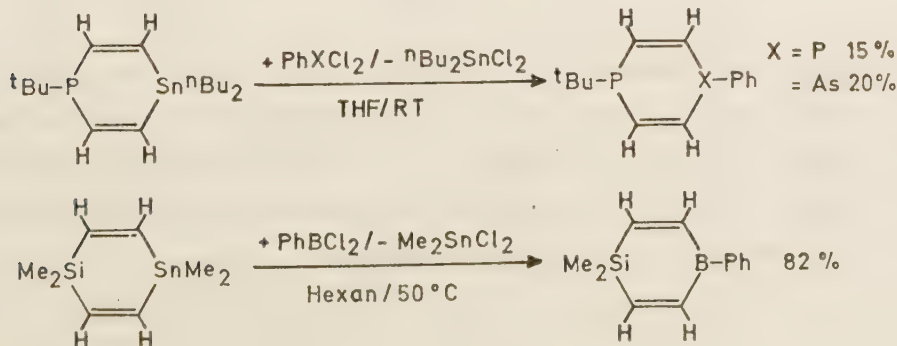
Zu diesem Reaktionstyp zählt, zumindest formal, auch die Addition von Dimethylstannan an Diethylaminodipropinylboran²⁰⁾:



2.1.8 Darstellung durch Heteroatom-Austausch

Die Umsetzung von Stannacyclohexadienen mit Bor-, Phosphor- und Arsenhalogeniden führt zu den Bora-^{5,6)}, Phospha-^{47,48)} und Arsa-cyclohexadienen^{47,48)}, wobei letztere unter Umständen zu den Phospha- bzw. Arsabenzolen weiterreagieren. Im Gegensatz dazu waren durch Zinn-Element-Austausch dargestellte 1,4-Diheterocyclohexadiene zu Beginn dieser Arbeit unbekannt.

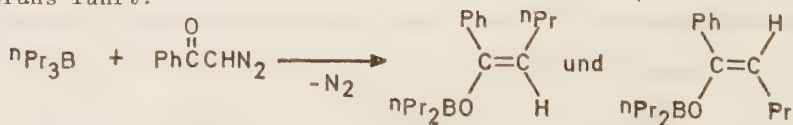
Mittlerweile erhielten MÄRKLE⁴⁹⁾ durch Umsetzung eines 1-Phospha-4-stannacyclohexadiens mit Phenyldichlorphosphin bzw. -arsin das entsprechende 1,4-Diphospha- bzw. 1-Phospha-4-arsacyclohexadien und HERBERICH⁵⁰⁾ aus einem 1-Sila-4-stannacyclohexadien ein 1-Sila-4-boracyclohexadien:



2.2 Zur Darstellung von 1-Bora-4-heterocyclohexadienen geeignete Verfahren

Die meisten der unter 2.1 aufgeführten Verfahren sind zur Darstellung borhaltiger 1,4-Diheterocyclohexadiene nicht oder nur sehr bedingt geeignet.

So gibt es für die Verfahren 2.1.1 und 2.1.3 keine Ausgangssysteme. Methode 2.1.2 ist auf das 1,4-Diazacyclohexadien, Methode 2.1.4 auf einige phosphorhaltige 1,4-Diheterocyclohexadiene beschränkt. Die Addition von "carbenanalogen" Borspezies an Alkine nach 2.1.5 scheint auf den Spezialfall des Bormonofluorids beschränkt zu sein. β -Ketoborane, deren Phosphinoxidanaloga präparativ wertvolle Ausgangsverbindungen für die Synthese von Diheterocyclohexadienen nach 2.1.6 sind, wurden bisher noch nicht beschrieben. Sie werden zwar als Zwischenstufe bei der Umsetzung von Trialkylboranen mit α -Bromketonen⁵¹⁾ und α -Diazoacetone⁵²⁾ postuliert, doch konnte PASTO⁵³⁾ zeigen, daß die Umsetzung von Tripropylboran mit α -Diazoacetophenon nicht zum β -Ketoboran, sondern zu den cis/trans-Isomeren des Vinyloxyborans führt:



Die bei den Phenyltrialkylphosphinoxiden erfolgreiche Reaktionsfolge (Addition von n-Butylamin und anschließende Hydrolyse des Enamins zur β -Keto-Verbindung) ist bei den Dialkylaminodialkylboranen (siehe S.14) wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Bor-Stickstoff-Bindung nicht durchzuführen.

Geeignet für die Darstellung borhaltiger 1,4-Diheterocyclohexadiene dürften die Verfahren nach 2.1.7 und 2.1.8 sein, wovon das erste im Arbeitskreis NÖTH entdeckt und ausgebaut wurde. Es galt daher, die Anwendungsbreite dieser Reaktionen auszuloten, insbesondere auch die Heteroatommetathese nach 2.1.8.

3 Beschreibung der Ergebnisse

3.1 Dialkinylborane

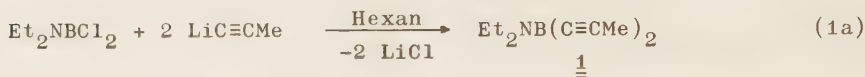
Dipropinyl- und Dibutin(1)ylisobutylboran ⁵⁴⁾, die einzigen bisher bekannten Dialkinylalkylborane, sind instabil und zersetzen sich leicht zu höhermolekularen Organoboranen. Sie können allerdings wie die noch unbeständigeren Tris(alkinyl)borane ⁵⁵⁾ oder die Alkinyldialkylborane ^{54,56)} durch Adduktbildung mit Pyridin oder Trimethylamin stabilisiert werden.

Hingegen sind Dialkylaminodialkinylborane ⁵⁷⁾ stabil und destillierbar. Ihre Beständigkeit beruht vermutlich darauf, daß die Elektronenlücke am Bor durch die π -Rückbindung vom Stickstoff vermindert wird und so keine durch Lewisäure initiierte Polymerisation des Alkinylrestes erfolgt. Wegen dieser Eigenschaften schienen die Dialkylaminodialkinylborane für die geplanten Cycloadditionsreaktionen besonders geeignet. Eingesetzt wurden Diethylamindipropinylboran 1 und Diethylaminodiethinylboran 2. Den Diethylaminoverbindungen wurde der Vorzug gegeben, da die entsprechenden Dimethylaminoverbindungen zur Dimerisation neigen, was ihre Darstellung und weitere Umsetzung erschwerte. Borane mit höheren Alkinylresten wurden nicht eingesetzt, da diese die destillative Aufarbeitung der Cycloaddukte erschweren, deren ¹H-NMR-Spektren komplizieren und vermutlich die Additionsreaktionen sterisch hindern .

3.1.1 Darstellung der Diethylaminodialkinylborane

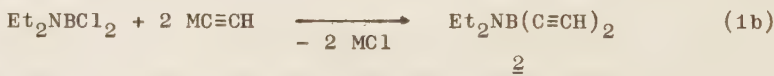
3.1.1.1 Diethylaminodipropinylboran, 1

Diese Verbindung wurde in 63 proz. Ausbeute erstmals von SOULIE und CADIOT⁵⁷⁾ aus Propinylnatrium und Diethylaminodichlorboran in Ether erhalten. Ausbeuten bis zu 86% bringt die Darstellung nach (1a) in Hexan.



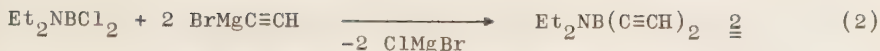
3.1.1.2 Diethylaminodiethinylboran, 2

Die Synthese dieser in der Literatur⁵⁹⁾ nur kurz erwähnten Verbindung nach (1b) gestaltet sich wesentlich schwieriger. Hauptproblem war dabei die Auswahl der geeigneten Ethinylmetallverbindung.



Die Darstellung von Ethinylnatrium gelingt zwar glatt aus Natrium⁶⁰⁾ oder Natriumamid⁶¹⁾ und Acetylen in flüssigem Ammoniak, doch läßt sich ein zur Darstellung von 2 erforderliches ammoniakfreies Produkt daraus nur umständlich isolieren⁶²⁾. Suspensionen von Natrium (Teilchendurchmesser etwa 20 μ) in Kohlenwasserstoffen⁶³⁾ oder THF⁶⁴⁾ reagieren mit Acetylen zu Ethinylnatrium. Ethinylolithium kann aus n-Butyllithium und Acetylen in THF bei -78°C dargestellt werden⁶⁵⁾. Bei Erwärmen auf 0°C disproportioniert es in Dilithiumacetylid und Acetylen. Folglich müßte seine Umsetzung nach (1b) bei tiefen Temperaturen erfolgen. Bei Raumtemperatur stabil ist hingegen das Addukt von Ethinylolithium mit Ethylendiamin⁶⁶⁾, das aber nicht zur Umsetzung mit Diethylaminodichlorboran verwendet werden kann, da neben der Reaktion nach (1b) auch eine Aminolyse der Bor-Chlor-Bindung zu erwarten ist. Ethinylmagnesiumbromid⁶⁷⁾ kann in THF aus Ethylmagnesiumbromid und Acetylen im Überschuß dargestellt werden und ist in Lösung bei Raumtemperatur stabil.

Untersucht wurden daher die Umsetzungen von Diethylaminodichlorboran mit Ethinylnatrium (dargestellt aus einer Natriumsuspension und Acetylen in THF), Ethinylolithium und Ethinylmagnesiumbromid. Diethylaminodiethinylboran 2 wurde aber nur bei der Umsetzung mit Ethinylmagnesiumbromid nach (2) erhalten.



Gute Ausbeuten (bis zu 74%) ließen sich dabei jedoch nur erzielen, wenn die Lösung des Alkynylgrignards zur Lösung des Diethylamino-dichlorborans zugetropft wurde. Beim umgekehrten Verfahren betrug die Ausbeute nur ca. 15%⁶⁸⁾.

Eine ähnliche Abhängigkeit der Ausbeute von der Reihenfolge der Zugabe ist von der Darstellung des Dimethyldiethynylstannans bekannt: 70% bei Zutropfen des Ethynylmagnesiumbromids im Vergleich mit 10% bei Zutropfen des Dimethyldibromstannans⁶⁹⁾.

Eine Erklärung für die schlechte Ausbeute, die bei vorgelegtem Ethynylmagnesiumbromid resultiert, könnten folgende Hypothesen geben:

- a) Die im Überschuß vorliegende Grignardverbindung greift auch die Bor-Stickstoff-Bindung an. Das entstehende Triethynylboran polymerisiert.
- b) Durch das überschüssige Ethynylmagnesiumbromid wird bereits entstandenes $\underline{\underline{2}}$ metalliert und reagiert mit weiterem Diethylaminodichlorboran unter Bildung von Oligomeren und Polymeren.
- c) Da die Lösung des Ethynylmagnesiumbromids nicht tiefer als -20°C gekühlt werden kann, um das Ausfallen des Grignards zu vermeiden, verläuft die Reaktion so heftig, daß an der Eintropfstelle Disproportionierung zum Digrignard des Acetylens auftritt. Die dadurch entstehenden Oligomeren und Polymeren verringern die Ausbeute an $\underline{\underline{2}}$.

Die Erklärung nach a) ist auszuschließen, da dieser Effekt auch bei den Umsetzungen von Ethynylmagnesiumbromid mit Trichlorphosphin, -arsin und -stibin auftritt⁷⁰⁾.

Auch b) erscheint unwahrscheinlich, da z.B. bei der Darstellung der Diphenyl-⁷¹⁾ und Dialkylethynylphosphine^{71,72)} und des Tri-

ethylethynylsilans⁷³⁾ hohe Ausbeuten erzielt wurden, obwohl die Lösung des Ethynylmagnesiumbromids vorgelegt wurde.

Für c) spricht, daß in vergleichbaren Reihen mit zunehmender Lewis-Acidität (und damit Reaktivität) der eingesetzten Element-halogenide die Ausbeuten an Ethinylverbindungen bei vorgelegtem Grignard sinken und bei den acidesten Halogeniden das Zutropfen des Ethinylmagnesiumhalogenids erforderlich ist.

So ist bei der Umsetzung des Ethinylmagnesiumbromids mit Dialkylchlorphosphinen die Reihenfolge der Zugabe ohne Auswirkung auf die Ausbeute⁷²⁾, während bei der Umsetzung des Trichlorphosphins das Zutropfen der Grignardverbindung eine wesentlich höhere Ausbeute erbringt als das umgekehrte Vorgehen⁷⁰⁾.

Bei der Umsetzung der Methylchlorsilane mit Ethinylmagnesiumchlorid (das vorgelegt wird), sinkt die Ausbeute von 64% beim Trimethylchlorsilan über 43% beim Dimethyldichlorsilan auf 25% beim Methyltrichlorsilan ab. Beim Tetrachlorsilan schließlich erhöht ein Zutropfen der Grignard-Lösung deutlich die Ausbeute. Das umgekehrte Verfahren liefert weit weniger Produkt⁷⁴⁾.

Die Umsetzung von Ethinylnatrium mit Diethylaminodichlorboran führte nicht zu 2. Überraschenderweise entstand Bis(diethylamino)-ethinylboran 3, allerdings in nur 14% Ausbeute, das anhand seiner ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren⁶⁹⁾ identifiziert wurde.

Vergleichbare Disproportionierungen treten auch bei Umsetzungen von Bis(dimethylamino)chlorboran mit Vinylolithium und von Dimethylaminodichlorboran mit t-Butyllithium auf, bei denen jeweils Dimethylaminodiorganylborane und Bis(dimethylamino)organylborane erhalten werden⁶⁹⁾.

Bei der Reaktion von Ethinylolithium mit Diethylaminodichlorboran wurde nur ein Gemisch von 3 und Tris(diethylamino)boran (etwa im Verhältnis 2:3, durch ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren identifiziert) in mäßiger Ausbeute erhalten.

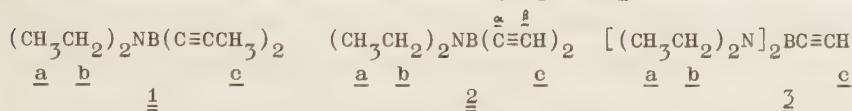
Auch bei der Umsetzung von Dibutylchlorphosphin mit Ethinylnatrium entsteht neben Tee-ren nur wenig des gewünschten Produkts⁷⁵⁾, während die Umsetzung mit Ethinylmagnesiumbromid in guter Ausbeute das Dibutylethinylphosphin ergibt⁷²⁾.

3.1.2 Spektroskopische Untersuchungen

3.1.2.1 NMR-Spektren

Die ^1H -, ^{11}B - und soweit gemessen ^{14}N - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von 2 und den Vergleichsverbindungen 1 und 3 sind in Tab.1 zusammengefaßt.

Tab.1 NMR-Daten der Alkynylborane 1, 2 und 3 (in Methylenchlorid)



	$\delta^1\text{H}$ [ppm]			$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] ^{c)}	
	<u>a</u> a) b)	<u>b</u> a) b)	<u>c</u> b)	[ppm]	[ppm]	<u>a</u>	<u>b</u>
<u>1</u>	1,06 t	3,28 q	1,69 s	22,0	238 ⁷⁶⁾		
<u>2</u>	1.11 t	3,37 q	2,88 s	22,0	232 ⁷⁶⁾	84,4 ^{d)}	85,0 ^{d)}
<u>3</u>	1.05 t	3,10 q	2,79 s	23,9			

- a) Die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{H}_a\text{H}_b}$ betragen bei allen drei Verbindungen 7 Hz.
- b) Die Integration gibt bei allen drei Verbindungen die erwartete Signalintensität.
- c) $\delta^{13}\text{C}$ wurde durch Doppelresonanzexperimente aus den ^{13}C -Satelliten des Signals der Ethinylprotonen H_c bestimmt⁷⁶⁾.
- d) $^1J_{^{13}\text{C}_\beta^1\text{H}_c} = 240 \text{ Hz}$, $^2J_{^{13}\text{C}_\alpha^1\text{H}_c} = 51,0 \text{ Hz}$, $^1J_{^{13}\text{C}^{11}\text{B}} = 132 \text{ Hz}$ ⁷⁶⁾

Die NMR-spektroskopischen Daten von 2 sollen hier nur kurz erläutert werden, denn die NMR-spektroskopischen Daten von insgesamt 20 Alkynylboranen wurden von WRACKMEYER und NÖTH ausführlich diskutiert⁷⁶⁾.

Die NMR-Spektren der Alkinylborane werden von dem Anisotropieeffekt der Dreifachbindung wesentlich beeinflusst. So ist die Hochfeldverschiebung der $\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Werte von 1 und 2 gegenüber denen der entsprechenden Vinylborane und Alkylborane im wesentlichen auf diesen Effekt zurückzuführen. Berücksichtigt werden müssen aber auch die höhere Elektronegativität des sp-hybridisierten Kohlenstoffs und die damit erhöhte π -Akzeptorfähigkeit des Bors, die in der Tieffeldverschiebung der ^{14}N -Signale von 1 und 2 im Vergleich mit Diethylaminodimethylboran⁷⁷⁾ ($\Delta^{14}\text{N}$ 21 bzw. 27 ppm) zum Ausdruck kommt. Die ^{13}C -NMR-Werte der Alkinylkohlenstoffe von 2 sind gegenüber Acetylen⁷⁷⁾ ($\delta^{13}\text{C}$ 70.0 ppm) um 15 ppm zu tiefem Feld verschoben, was sich mit einer Verlagerung von π -Ladungsdichte zum Bor hin interpretieren läßt.

Ein verfeinertes Konzept zur Interpretation der chemischen Verschiebungen von Alkinkohlenstoffen wurde von ROSENBERG et al.^{79,80)} aufgestellt. Danach gibt die Summe von $\delta^{13}\text{C}$ für C_α und C_β einen Anhaltspunkt für die π -Ladungsdichte in der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, während ihre Differenz ein Maß für die Polarität dieser Bindung darstellt.

Die Summe für 2 (169,4 ppm), verglichen mit den Werten für Hexin (1) (149.0 ppm) oder Ethoxyacetylen (113,0 ppm)⁷⁹⁾, weist 2 einen merklichen Anteil der Grenzstruktur $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{C}=\overset{-}{\text{B}}\diagdown$ zu. Die Differenz deutet jedoch auf eine unpolare $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung hin: Der mesomere Effekt der Borylgruppe wird durch den induktiven Effekt kompensiert.

Die Tieffeldverschiebung der N-Methylenprotonen H_b von 2 (und 1) relativ zu 3 läßt sich durch die geometriebedingten unterschiedlichen Auswirkungen des Anisotropieeffekts der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbin-

dung erklären. So sind diese Protonen in 3 im Innern des "Anisotropiekegels" lokalisiert und erfahren deshalb eine stärkere Hochfeldverschiebung als in 2 oder 1, wo sie am Rande des "Anisotropiekegels" liegen.

3.1.2.2 IR-Spektren

Die "charakteristischen" Schwingungen der Alkinylborane sind in Tab.2 zusammengestellt. Da sie nichts Ungewöhnliches anzeigen, sei auf eine Diskussion verzichtet.

Tab.2 $C\equiv C$ -, $\equiv C-H$ - und $B-N$ -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Alkinylborane 1 - 3

	$\nu_{C\equiv C}$	$\nu_{\equiv C-H}$	ν_{B-N}
<u>1</u> ⁵⁷⁾	2185		1465
<u>2</u>	2065	3285	1485
<u>3</u>	2060	3300	1485(as) 1435(sym)

3.1.2.3 Massenspektrum

Im 15 eV - Spektrum von 2 treten nur das Molekülion ($\frac{m}{e} = 133$, 62%, korrektes Isotopenmuster) und das (M-15)-Ion (100%) auf. Auch das 70eV-Spektrum zeigt wie beim Diethylaminodipropinylboran 1 ⁵⁸⁾ ein Ion bei (M-15) als intensivstes Signal. Ein Vorschlag für die Fragmentierung von 2 wird in Abb.1 schematisch dargestellt. Auf eine weitergehende Diskussion soll hier verzichtet werden.

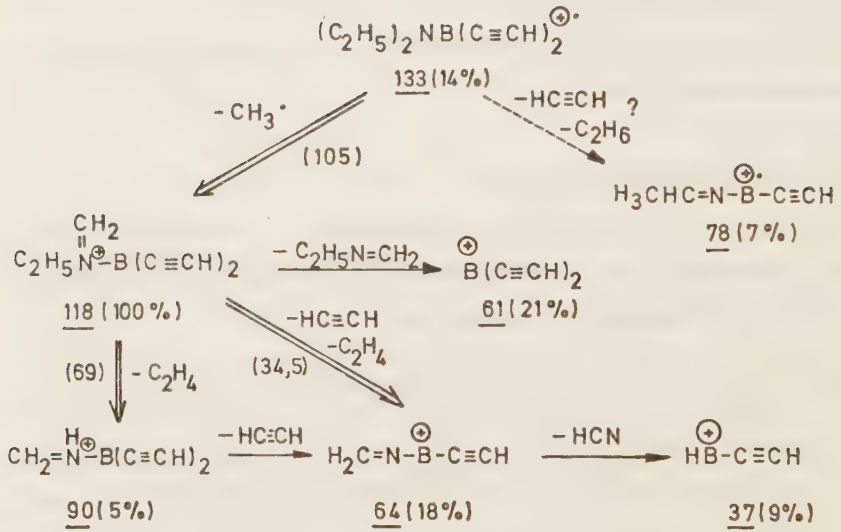


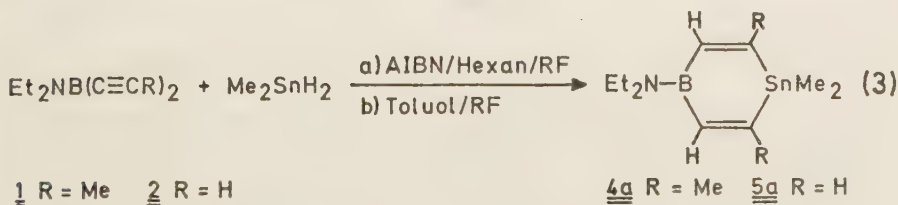
Abb.1: Fragmentierung von 2 (70 eV, isotopenbereinigt für ^{11}B)

3.2 1-Bora-4-stannacyclohexadiene(2,5)

Aus 1-Bora-4-stannacyclohexadienen sollten durch Austausch des Zinns gegen andere Elemente wie z.B. Bor, Phosphor und Arsen neue 1-Bora-4-heterocyclohexadiene darstellbar sein. Beispiele für dieses Syntheseprinzip für Hetero^{5,6,47,48)} und 1,4-Diheterocyclohexadiene^{49,50)} wurden bereits erwähnt (siehe S.11). Auch dibenzanellierte Hetero^{81,82)} und 1,4-Diheterocyclohexadiene⁸³⁾ entstanden nach diesem Verfahren. Im Hinblick auf die besprochene Zielsetzung kommt deshalb den 1-Bora-4-stannacyclohexadienen besondere Bedeutung zu.

3.2.1 Aufbau des Ringsystems

Die Darstellung von 1-Diethylamino-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien (2,5) 4a²⁰⁾ und von 1-Diethylamino-4,4-dimethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien (2,5) 5a⁶⁹⁾ nach (3) durch radikalisch initiierte Addition von Dimethylstannan an die Dialkynylborane 1 und 2 in siedendem Hexan war bereits bekannt.



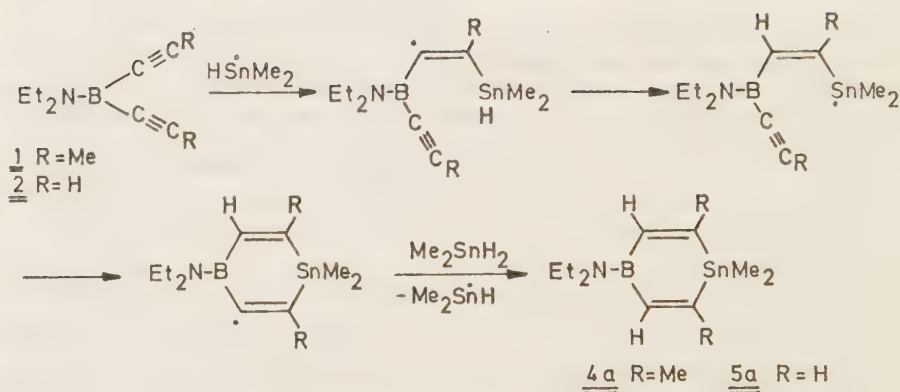
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Bedingungen dieser Additionsreaktionen variiert, um bessere Ausbeuten zu erzielen. Dabei zeigte sich, daß die Addition von Dimethylstannan an 2 in siedendem Toluol (nicht aber in siedendem Hexan⁸⁴⁾) auch ohne Radikalarstarter bei verbesserter Ausbeute (27% statt 18%) gelingt. Dage-

Bestätigt wird dieses Ergebnis für $R = \text{Ph}$. Die Phenylgruppe stabilisiert das Radikal noch besser, daher entsteht lediglich der Fünfring. Vermutlich begünstigt die Borylgruppe in 1 ($X = \text{Et}_2\text{NB}$, $R = \text{Me}$) die Bildung des radikalischen Zentrums am α -Kohlenstoff (116). Dadurch würde die Addition der Stannylgruppe am β -Kohlenstoff und damit die Bildung des Sechsrings bevorzugt (siehe Schema 1, S.25).

Es sollte aber nicht übersehen werden, daß die bevorzugte Bildung von Fünfringen bei Umsetzungen mit Di-n-butylstannan auftritt. Beim Einsatz von Dimethylstannan könnten durchaus andere Ergebnisse resultieren. Die Addition von Me_2SnH_2 an die genannten Diene ist offensichtlich noch nicht untersucht. Einen Hinweis darauf, daß die Ursache für die Bildung der Fünfringe in der Art des Diins und nicht in der des addierenden Agens liegt, gibt die Tatsache, daß auch die radikalisch initiierte Addition von Phenylphosphin an t-Butyldipropinylphosphin zum Fünf- und Sechsring führt⁽⁸⁸⁾, die Addition an 1 aber nur zum Sechsring (siehe S.32).

Für die gute Ausbeute an 4a (58%) und die nur mäßige an 5a (27%) muß die verstärkte Bildung von polymerem Material bei der Addition an 2 verantwortlich sein. Eine Polymerisation von 2 unter dem Einfluß von AIBN kann ausgeschlossen werden*. Der sterische Effekt der Methylgruppen von 1 in den offenkettigen Zwischenstufen der Reaktion (siehe Schema 1) unterdrückt weitgehend den intermolekularen Angriff auf ein weiteres Alkinyllboran und begünstigt den intramolekularen Ringschluß zu 4a.

* Eine Probe von 2 zeigte nach 4 h Erhitzen in Hexan in Gegenwart von AIBN keine Veränderung im ^1H -NMR-Spektrum.



Schema 1 Hydrostannierung von Dialkynylboranen

Die verglichen mit 5a (27%) höheren Ausbeuten an 1-Stanna-4-heterocyclohexadienen (2,5) bzw. 1-Stannacyclohexadienen(2,5) bei der Addition von Di-n-butylstannan an t-Butyldiethinylphosphin (74-78%)⁴⁹, Pentadiin(1,4) (40%)⁵ und verschiedene in 3-Stellung substituierte Pentadiine (1,4) (59-68%)^{48,89,90,91} sind wohl spezifisch für dieses Stannan, denn NOLTES und van der KERK⁹² erhielten bei der Umsetzung von Hexadiin(1,5) mit Dimethylstannan nur 16%, mit Di-n-butylstannan aber 26% des entsprechenden 1-Stannacycloheptadiens(2,5).

Die Unterschiede dürften einerseits auf die höhere Stabilität des Di-n-butylstannans unter den Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein, andererseits aber auch darauf, daß bei Verwendung des Di-n-butylstannans die sperrigen Gruppen am Zinn den intramolekularen Ringschluß gegenüber den zu hochmolekularen Produkten führenden Polyadditionen begünstigen. Daß bei der Umsetzung von Hexadiin(1,5) mit Dimethylstannan der hochmolekulare Rückstand nicht nur undefinierte Zersetzungsprodukte, sondern auch SnCC-Einheiten enthält, konnte HERBERICH⁵⁰ dadurch wahrscheinlich machen, daß er bei normaler Destillation das Hydrostannierungsprodukt in nur 15% Ausbeute erhielt, weitere 50% aber bei der langsamen Destillation unter crackenden Bedingungen.

Obwohl die Verwendung von Di-n-butylstannan bei der Addition an 2 vermutlich höhere Ausbeuten ergeben würde, wurde Dimethylstannan der Vorzug gegeben, da es zu leichter flüchtigen und vor allem ¹H-NMR-spektroskopisch leichter zu identifizierenden Verbindungen führt.

3.2.2 Reaktionen der 1-Bora-4-stannacyclohexadiene (2,5) (unter Erhalt des Ringgerüsts)

Die 1-Diethylamino-1-bora-4-stannacyclohexadiene (2,5) 4a und 5a weisen zwei große Nachteile auf:

- a) Die Diethylaminogruppe erhöht durch ihre starke π -Donor-Wirkung die Elektronendichte am Bor und mindert dadurch die intracyclische BC- π -Wechselwirkung.
- b) Bei Austauschreaktionen mit Bor-, Phosphor- oder Arsenhalogeniden besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, daß zunächst die Aminogruppe gegen ein Halogen ausgetauscht wird^{93,94)} und das so entstandene 1-Halogen-1-bora-4-stannacyclohexadien mit sich selbst unter Bildung polymerer Produkte reagiert⁵⁸⁾.

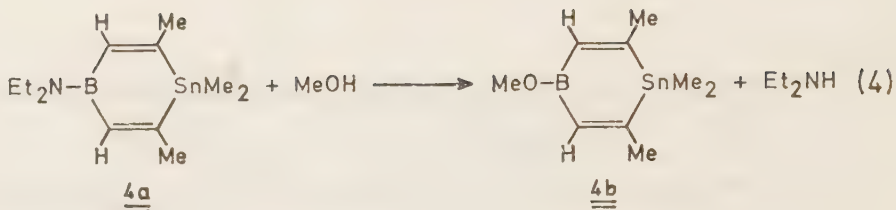
Deshalb war es notwendig, die Diethylaminogruppen durch Gruppen zu ersetzen, die keine π -Donor-Wirkung mehr besitzen und stabil gegenüber dem Angriff derartiger Halogenide sind. Alkylgruppen erfüllen diese Bedingungen.

Ein erster Versuch, aus 4a mittels Trimethylaluminium das 1-Methyl-derivat des 1-Bora-4-stannacyclohexadiens zu erhalten, scheiterte. Statt der Bor-Stickstoff- wurden die Bor-Vinyl-Bindungen gespalten²⁰⁾.

Bei den weiteren Untersuchungen wurde deshalb der Weg über Alkoholylse⁹⁵⁾ der 1-Diethylamino-1-bora-4-stannacyclohexadiene zu den 1-Alkoxyderivaten und deren Umsetzungen mit geeigneten Alkylierungsmitteln eingeschlagen.

3.2.2.1 1-Alkoxy-1-bora-4-stannacyclohexadiene (2,5)

RUB⁵⁸⁾ erhielt aus 4a durch Umsetzung mit Methanol, Ethanol und t-Butanol die entsprechenden 1-Alkoxyderivate nach (4):



Das zunächst als Zwischenstufe auftretende Diethylamin-Addukt von 4b spaltete bereits beim Erwärmen das Amin ab^{*}. Während diese Reaktion bei nicht zu tiefen Temperaturen zu 4b in hoher Reinheit und guter Ausbeute (85%) führt, konnte bei der analogen Reaktion von 5a mit Methanol kein analytisch reines 1-Methoxy-4,4-dimethyl-1-bora-3-stannacyclohexadien(2,5) 5b isoliert werden. Zudem lag die Ausbeute mit 50% deutlich niedriger als bei 4b.

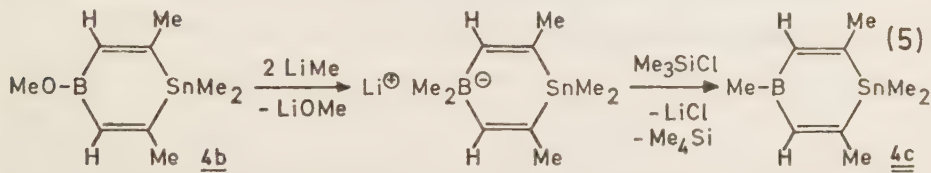
Während in 4a die Methylgruppen in 3,5-Position einen Angriff des Methanols auf die Zinn-Vinyl-Bindung verhindern, ist dieser Angriff bei 5a möglich und führt unter Spaltung der Zinn-Vinyl-Bindung zu vermutlich nichtcyclischen Nebenprodukten und zu polymerem Material. Die Labilität der Sn-C-Bindung ist möglicherweise eine Folge von Ringspannung in 5a, denn auch bei den als gespannt angesehenen Stannacyclohexanen kann der Ring durch Angriff auf die Zinn-Kohlenstoff-Bindung leicht geöffnet werden⁹⁸). Versuche, die Diethylaminogruppe in 5a mittels Trimethoxyboran oder Methoxytrimethylsilan schonend gegen eine Methoxygruppe auszutauschen, blieben erfolglos; es konnte nur unverändertes 5a wiedererhalten werden⁸⁴).

3.2.2.2 1-Alkyl-1-bora-4-stannacyclohexadiene (2,5)

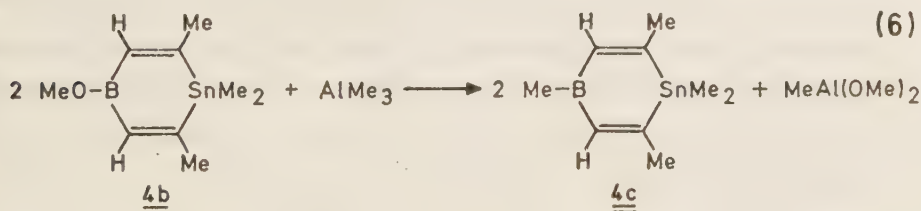
Durch Umsetzung von 1-Ethoxy-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) mit Triethylaluminium erhielt RUB⁵⁸) das 1-Ethylderivat, während er bei der Umsetzung von 4b mit Methyl-

* Die einige Male beschriebene Zersetzung des Addukts mit Chlorwasserstoff^{96,97}) war hier nicht nötig.

lithium nur das entsprechende 1,1-Dimethylborat isolieren konnte, dessen Zersetzung mit Trimethylchlorsilan nur geringe Mengen 1,3,4,4,5-Pentamethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) 4c (vgl. (5)) ergab⁵⁸⁾:



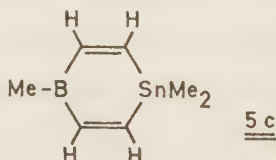
Eine in Ausbeute und Reinheit verbesserte Darstellung von 4c war aus spektroskopischen Gründen notwendig, denn die am dreibindigen Bor stehende Ethylgruppe ist für ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen wegen ihrer nur unvollständig aufgelösten Multipllettstruktur⁹⁷⁾ schlecht geeignet. 4c fällt nach (6) aus 4b und Trimethylaluminium in 84% Ausbeute an.



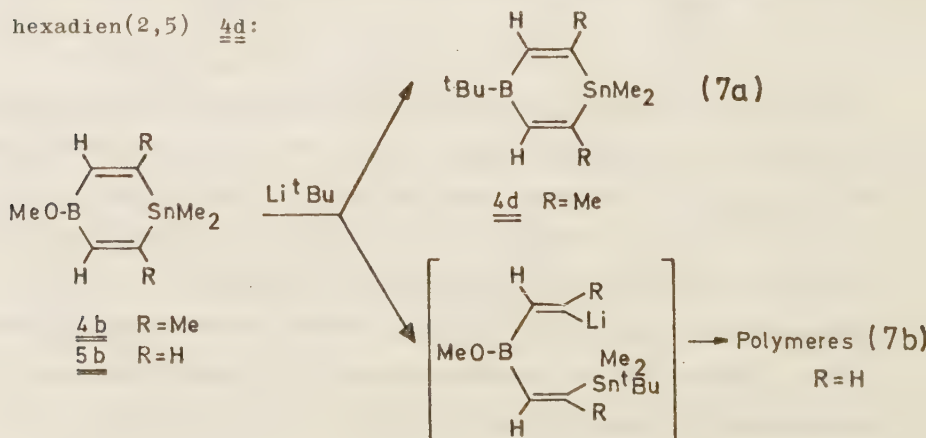
Dabei ist ein kleiner Überschuß von Trimethylaluminium unbedingt erforderlich, um Trennprobleme zu vermeiden und hohe Ausbeuten und Reinheit zu gewährleisten. Das dann als weiteres Produkt entstehende Methoxydimethylaluminium läßt sich aufgrund ähnlicher Flüchtigkeit destillativ nicht von 4c trennen. Es konnte jedoch mit Trimethoxyboran in das schwerflüchtige Dimethoxymethylaluminium übergeführt werden, während die entstehenden Methoxymethylborane wegen ihrer hohen Flüchtigkeit leicht von 4c abtrennbar sind.

Zwar können alle drei Alkylgruppen von Aluminiumtrialkylen zum Austausch von Bor-Alkoxy-Gruppen verwendet werden⁹⁹⁾, doch sind dabei wegen der schlechten Löslichkeit der Alkyldialkoxyalane lange Reaktionszeiten und höhere Temperaturen notwendig. Um schonende Bedingungen einhalten zu können, wurden deshalb nur zwei der drei Methylgruppen von AlMe_3 ausgetauscht.

1,4,4-Trimethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) 5c erhielt kürzlich WRACKMEYER ebenfalls nach Gl.(6) aus 5b und Trimethylaluminium, allerdings nur verunreinigt. Jedoch ließ es sich NMR-spektroskopisch identifizieren⁶⁹⁾.



t-Butyllithium reagiert mit Methoxydialkylboranen zu den entsprechenden t-Butyldialkylboranen¹⁰⁰⁾. Diese Reaktion sollte auch auf 4b und 5b anwendbar sein*. Jedoch führte nur die Umsetzung von 4b nach (7a) zum 1-t-Butyl-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) 4d:



* Die Bildung von Dialkylboraten wie bei der Umsetzung mit Methyl-lithium nach (5) ist bei dem sterisch anspruchsvollen t-Butylrest nicht zu erwarten.

5b reagiert mit t-Butyllithium nicht zum 1-t-Butylderivat 5d, sondern - vermutlich unter Spaltung der Zinn-Vinyl-Bindung - nach (7b) zu polymeren Produkten. Bei der destillativen Aufarbeitung wurde daher nur sehr wenig Flüssigkeit erhalten, die mehrere Verbindungen enthielt. Jedoch handelte es sich nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum des Gemisches bei keiner dieser Komponenten um 5d.

Lithiumorganyle spalten die Sn-C-Bindung von Vinylstannanen¹⁰¹⁾, eine Reaktion, die auch auf Stannacyclohexadiene anwendbar ist. So konnte MÄRKL aus dem 1,1-Di-n-butyl-4-methoxy-4-cyclohexyl-1-stannacyclohexadien(2,5) und n-Butyllithium das entsprechende 1,5-dilithiierte Pentadien(1,4) erhalten¹⁰²⁾. Bei der Umsetzung von 4b mit t-Butyllithium verhindern vermutlich (analog zur Methanolyse von 4a) die Methylgruppen in 3,5-Stellung einen Angriff auf die Zinn-Vinyl-Bindung und ermöglichen so die Darstellung von 4d.

3.3 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5)

3.3.1 Aufbau des Ringsystems

Zum Aufbau des Ringsystems von Boraphosphacyclohexadienen bieten sich zwei Möglichkeiten an: die Addition primärer Phosphine an Dialkynylborane und die Darstellung aus den 1-Bora-4-stannacyclohexadienen(2,5) durch Zinn-Phosphor-Austausch. Im Zuge dieser Arbeit wurden beide Verfahren untersucht.

3.3.1.1 Addition primärer Phosphine an Dialkynylborane

Die Addition von primären und sekundären Phosphinen sowie von Phosphin selbst an Alkene und Alkine ist bereits seit 25 Jahren bekannt^{103,104,105}.

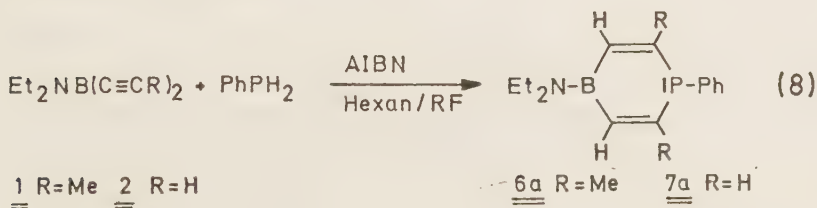
In den letzten Jahren wurde diese "Hydrophosphinierungsreaktion" zur Synthese einiger gesättigter und ungesättigter Phosphorheterocyclen verwendet. In den meisten Fällen wurde dabei Phenylphosphin als addierendes Agens eingesetzt. Die Hydrophosphinierung von Dininen erfolgte dabei radikalisch (mit AIBN) initiiert oder basenkatalytisch.

So erhielten MÄRKL¹⁰⁶⁾ et al. bei der Addition von Phenylphosphin an verschiedene 1,4-disubstituierte Butadiine nur mit Phenyllithium als Katalysator die entsprechenden Phenylphosphole in zufriedenstellenden Ausbeuten, die bei thermischer oder radikalischer Reaktionsführung nur in Spuren entstanden. Die Addition von Phenylphosphin an Hexadiin(1,5) (und dessen in 1,6- bzw. 3,4-Stellung dimethylierten Derivate) zu den entsprechenden 1-Phenyl-1-phosphacycloheptadienen(2,6) gelang dagegen nur radikalisch initiiert¹⁰⁷⁾. Die Addition von Phenylphosphin an Dialkynylsulfide bringt basenkatalysiert (mit Lithiumamid in flüssigem Ammoniak) bessere Ausbeuten als bei radikalischer Initiierung⁴⁶⁾.

Da bei den Diethylaminodialkynylboranen 1 und 2 die radikalisch initiierte Addition von Dimethylstannan gute Ergebnisse gebracht hatte und bei so drastischen Reaktionsbedingungen wie Verwendung von flüssigem Ammoniak als Solvens Aminolyse dieser Borane zu er-

warten ist, wurde auch deren Hydrophosphinierung mit PhPH_2 radikalisch initiiert.

Sowohl 1 als auch 2 reagierten dabei nach (8) zu 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5) (6a¹⁰⁸) bzw. zu 1-Diethylamino-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5) (7a):

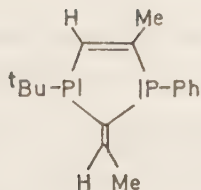
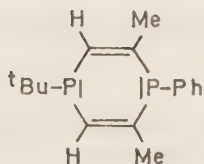


Bei Zugabe des Radikalstarters lediglich zu Beginn der Umsetzung betrugen die Ausbeuten an 6a und 7a 48%¹⁰⁸) bzw. 28%. Sie stiegen auf 82% bzw. 40% durch Zufügen von weiterem AIBN während der Reaktion.

In Analogie zur Hydrostannierung von 2 wurde auch die Umsetzung von 2 in siedendem Toluol ohne Radikalstarter durchgeführt. Dabei wurde 7a aber nur in 13% Ausbeute erhalten⁸⁴). Auf die entsprechende Umsetzung von 1 wurde deshalb verzichtet.

Es ist anzunehmen, daß bei diesen Reaktionen (wie von PELLON¹⁰⁹) für die Umsetzung von Phosphinen mit cis-Buten(2) nachgewiesen) das Phosphinylradikal die C-C-Mehrfachbindung angreift und die Folgeschritte den radikalisch initiierten Hydrostannierungen von 1 und 2 entsprechen.

Ein Vorschlag für den Ablauf dieser Reaktionen ist im Reaktionsschema 2 dargestellt.



Bei den Umsetzungen nach (8) wurde die Bildung entsprechender Fünfringe nicht beobachtet. Wie bei den 1-Bora-4-stannacyclohexadienen(2,5) (siehe S.24) wird dies auf eine Stabilisierung des durch Angriff des Phosphinylradikals am β -Alkinkohlenstoff entstehenden radikalischen Zentrums am α -Kohlenstoff durch die benachbarte Borylgruppe zurückgeführt¹¹⁶⁾.

Die ^1H -NMR-Signale der Phenylgruppe fallen bei 7a teilweise mit jenen der Vinylprotonen zusammen (siehe S.60). Daher sollten diese gegen Methylgruppen getauscht werden, um einfachere ^1H -NMR-Spektren (mit genau bestimmbaren chemischen Verschiebungen und Kopplungen) zu erhalten, die genauere Aussagen über die Strukturen dieser Heterocyclen erlauben sollten.

Die Addition von Methylphosphin an 1 und 2 erschien jedoch wenig erfolgversprechend. Zwar reagieren einige Alkylphosphine mit substituierten Pentadien(1,4)onen(3)¹¹⁰⁾ und Divinylether¹¹¹⁾ zu den entsprechenden Sechsringen, doch führte weder die Umsetzung von Cyclohexylphosphin mit Dialkylsulfiden⁴⁶⁾ noch die von t-Butyl- und Benzylphosphin mit t-Butyldialkylphosphinen¹¹²⁾ zu den entsprechenden Phosphacyclohexadienen(2,5) (im Gegensatz zu den Reaktionen mit Phenylphosphin).

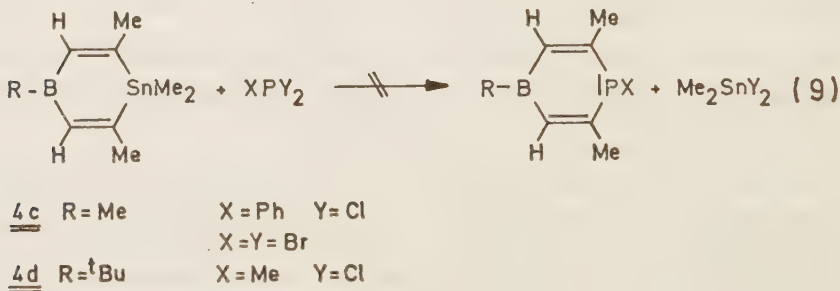
Da ein Verfahren gefunden wurde, das den Austausch der Phenylgruppen in 6a und 7a gegen Methylgruppen ermöglicht (siehe 3.3.2.2) wurde auf die Umsetzung von 1 und 2 mit dem gasförmigen, hochtoxischen¹¹³⁾ Methylphosphin verzichtet.

3.3.1.2 aus 1-Bora-4-stannacyclohexadienen(2,5) durch Zinn-Phosphor-Austausch

Di-n-butyldivinylstannan reagiert mit Phosphorhalogeniden unter Übertragung von Vinylgruppen auf den Phosphor¹¹⁴). Derartige Austauschreaktionen erlangten vor allem zur Umwandlung von 1-Stannacyclohexadienen(2,5) in 1-Phosphacyclohexadiene(2,5), die Vorstufen der entsprechenden Phosphabenzole, große Bedeutung.

So erhielt ASHE⁴⁷⁾ aus dem 1,1-Di-n-butyl-1-stannacyclohexadien und Phosphortribromid das 1-Brom-1-phosphacyclohexadien(2,5), während MÄRKL⁴⁸⁾ bei der entsprechenden Umsetzung des 1,1-Di-n-butyl-4-methoxy-4-cyclohexyl-1-stannacyclohexadiens(2,5) nur das Folgeprodukt 4-Cyclohexyl-1-phosphabenzol isolieren konnte.

Der Aufbau des 1-Bora-4-phosphacyclohexadien(2,5) - Systems aus 1-Alkyl-1-bora-4-stannacyclohexadienen(2,5) und Phosphorhalogeniden nach (9) erschien zunächst vorteilhafter als die Darstellung durch Hydrophosphinierung von Dialkinylboranen gemäß (8), da dabei statt der 1-Diethylamino-1-bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5) die 1-Alkyl-Derivate erhalten werden könnten.



Es konnten jedoch weder bei der Umsetzung von 4c mit Phenylldichlorphosphin bzw. mit Phosphortribromid noch von 4d mit Methyl-dichlorphosphin die entsprechenden 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5) erhalten werden. Während bei milden Bedingungen keine Reaktion eintrat, führten drastischere Konditionen wie längeres Erhitzen unter Rückfluß lediglich zur Zersetzung.

Auch der Versuch, aus an Wolframtetra-carbonyl gebundenem 1-Ethyl-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) und Methyl-dichlorphosphin ein 1-Bora-4-phosphacyclohexadien(2,5) zu erhalten, blieb erfolglos¹¹⁵⁾.

Das Mißlingen derartiger Austauschreaktionen ist nicht unbekannt. So erhielt MÄRKL⁴⁹⁾ aus 1-t-Butyl-4,4-dibutyl-1-phospha-4-stannacyclohexadien(2,5) und Phenyldichlorphosphin in nur 15% Ausbeute zwar das entsprechende 1,4-Diphosphacyclohexadien(2,5), konnte aber bei den analogen Reaktionen mit t-Butyldichlorphosphin und Phosphortribromid keine Produkte isolieren¹¹²⁾.

Möglich schien, daß die beiden Methylgruppen von 4c und 4d in 3,5-Stellung den Austausch behindern. Jedoch erhielt ASHE⁸⁷⁾ aus dem 1,1-Dibutyl-2,5-dimethyl-1-stannacyclohexadien(2,5) und Phosphortribromid das entsprechende Phosphabenzol (allerdings nur in geringer Ausbeute).

In Betracht zu ziehen ist schließlich noch der Einfluß des Lösungsmittels. Die in dieser Arbeit untersuchte Austauschreaktion mit Phosphorhalogeniden wurde in Hexan, Benzol oder Toluol durchgeführt. Das Arbeiten in stärker polaren Solventien wie THF oder Methylenchlorid könnte eventuell zu besseren Ergebnissen führen.

3.3.2 Reaktionen der 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5)

Die beschriebenen 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5) eignen sich sowohl zu Substitutionsreaktionen am Bor als auch zu Substitutions- und Additionsreaktionen am Phosphor. Hierüber berichtet der folgende Abschnitt.

3.3.2.1 Substitutionsreaktionen am Bor

Ziel dieser Umsetzungen war es, die stark π -rückbindende Diethylaminogruppe durch einen Substituenten ohne π -Donorwirkung zu ersetzen, um Aussagen über eine eventuelle Elektronendelokalisation in diesem dann nicht mehr durch Substituenteneinflüsse gestörten formalen 6π -Elektronensystem machen zu können. Derartige Reste

sind Alkylgruppen, von denen sich die Methylgruppe für ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen am besten eignet.

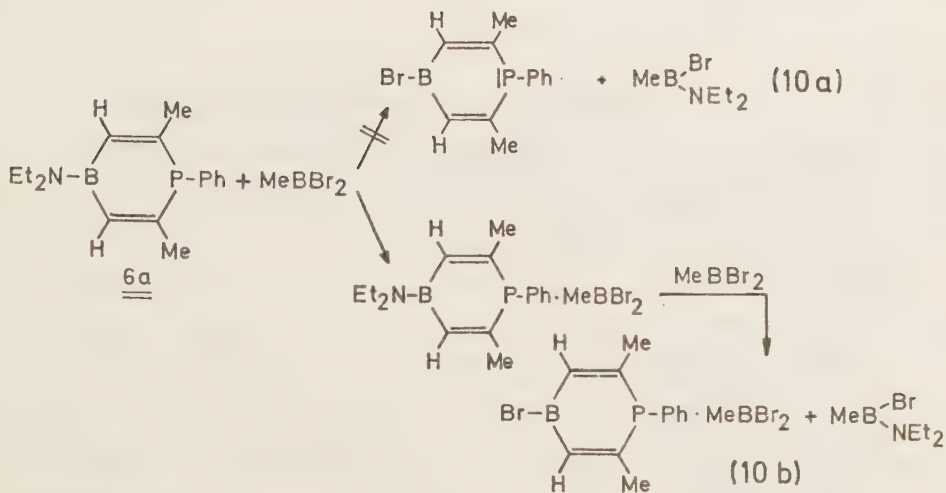
3.3.2.1.1 1-Halogen-1-bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5)

Die Darstellung von 1-Halogen-1-bora-4-stannacyclohexadienen(2,5) aus dem Diethylaminoderivat 4a sollte zwar möglich sein, gelang jedoch nicht⁵⁸⁾, vermutlich weil die verwendeten Halogenierungsmittel (Dimethylborbromid, Bortribromid und Chlorwasserstoff) außer der Bor-Stickstoff- auch die Zinn-Vinyl-Bindung angriffen. Möglich wäre allerdings auch, daß bereits entstandenes 1-Halogen-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) mit sich selbst oder mit unverändertem 4a unter Spaltung von Zinn-Vinyl-Bindungen weiterreagierte. Obwohl derartige Komplikationen bei den 1-Bora-4-phosphacyclohexadienen(2,5) nicht auftreten können, ließ sich ein 1-Halogen-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5) nicht darstellen.

Bei der Umsetzung von 6a mit Methylbordibromid wurde ein in fast allen Solventien unlöslicher Feststoff isoliert. Lediglich in THF war die Aufnahme von NMR-Spektren möglich. Im ^1H -NMR-Spektrum waren ein Signal für Phenylprotonen und zwei Dubletts im Vinylbereich zu erkennen*.

Es ist anzunehmen, daß bei der Umsetzung von 6a mit Methylbordibromid kein Austausch nach (10a), sondern nach (10b) Adduktbildung, zum Teil gefolgt von Austausch, auftrat.

* Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte ein Signal bei 38 ppm. Es kann weder dem 1-Brom-Derivat zugeordnet werden, da Divinylbromboran einen $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 60,1 ppm aufweist¹⁶⁰⁾, noch einem Addukt von 6a mit Methylbordibromid, da der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von freiem 6a 32,7 ppm beträgt und durch Adduktbildung am Phosphor kaum verändert werden sollte, der des Addukts von Triphenylphosphin und Methylbordibromid dagegen -4,9 ppm¹¹⁷⁾ beträgt. Vermutlich erfolgte durch einen Überschuß von Methylbordibromid am zunächst gebildeten Addukt zum Teil ein Austausch der Diethylaminogruppe gegen Brom und das dabei resultierende Methyl-diethylaminobromboran ($\delta^{11}\text{B}$ 37,6 ppm¹¹⁷⁾) blieb teilweise am Feststoff haften und führte zu dem ^{11}B -NMR-Signal.



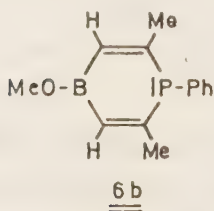
Für diesen Reaktionsverlauf spricht auch, daß entsprechend den zwei Addukten im ^1H -NMR-Spektrum des Feststoffs zwei Dubletts im Vinylbereich gefunden wurden.

Um die Bildung derartiger Addukte zu verhindern, wurde das sperrige Dicyclopentylborchlorid mit 6a umgesetzt. Jedoch wurde auch bei dieser Reaktion kein 1-Chlor-Derivat erhalten. Neben wenig Feststoff, der nicht identifiziert werden konnte, wurden Dicyclopentylborchlorid und 6a zurückerhalten. Letzteres war allerdings begleitet von einer Substanz, bei der es sich nach den NMR-spektroskopischen Daten um Diethylaminodicyclopentylboran handelte. Das zeigte, daß der Austausch zu einem kleinen Teil doch stattgefunden hatte. Bei dem nicht identifizierten Feststoff handelte es sich vermutlich um ein Folgeprodukt des angestrebten 1-Chlor-Derivats.

Als drittes Halogenierungsmittel wurde Phosphortrichlorid eingesetzt, das mehrmals zum Austausch von an Bor gebundenen Dimethylaminogruppen gegen Chlor verwendet worden war¹¹⁸⁾. Bei der Umsetzung mit 6a wurde jedoch neben einer geringen Menge eines nicht identifizierten Feststoffs lediglich unverändertes 6a zurückerhalten.

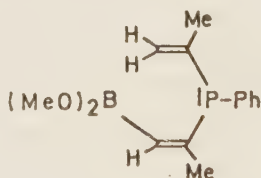
3.3.2.1.2 1-Alkoxy-1-bora-4-phosphacyclohexadiene (2,5)

1-Methoxy-2,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5) 6b ließ sich in Analogie zu Gl.(4) (S.27) durch Methanolyse von 6a darstellen. Allerdings konnte 6b im Gegensatz



zum 1-Methoxy-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) 4b nicht analytisch rein isoliert werden. Es enthielt immer 5-10% eines Begleitprodukts, das sich im ^1H -NMR-Spektrum von 6b durch

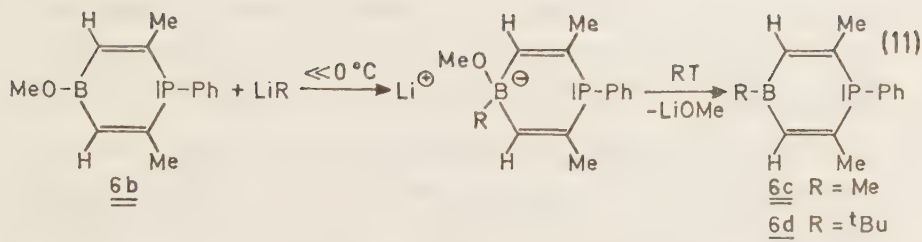
kleine zusätzliche Signale im Bereich der vinylständigen Methylgruppen und durch ein schwaches zweites Signal bei -8,0 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum zu erkennen gab. Es dürfte sich aufgrund dieser Information um das durch Methanolyse einer Bor-Vinyl-Bindung entstandene offenkettige Produkt handeln.



Allerdings war im Massenspektrum von 6b kein Molekölion dieses Nebenprodukts ($\frac{m}{e} = 262$) zu finden.

3.3.2.1.3 1-Alkyl-1-bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5)

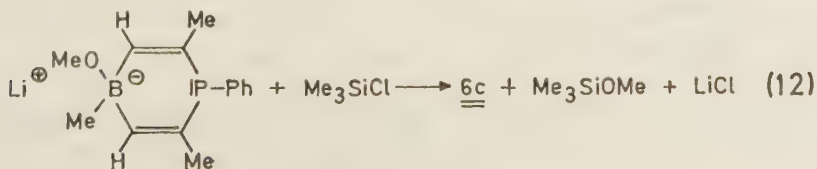
Die Darstellung von 1-Alkylderivaten wurde zunächst gemäß Gleichung (11) versucht. Wie bei der Umsetzung von 9-Methoxy-9-bora-bicyclo[3.3.1]nonan mit LiR^{100} war folgender Reaktionsablauf zu erwarten:



Nach diesem Verfahren konnte jedoch nur das 1-t-Butyl-Derivat 6d als weißer kristalliner Feststoff erhalten werden.

Die Umsetzung mit Methyllithium führte nicht zum 1,3,5-Trimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5) 6c. Dieses unterschiedliche Verhalten ist auf den zweiten Teilschritt der Reaktion (11) zurückzuführen. Das Primärprodukt aus 6b und t-Butyllithium sollte aufgrund des sterisch anspruchsvollen Alkylrestes wesentlich stärker zum erwünschten Zerfall neigen als das aus 6b und Methyllithium. Hinzu kommt, daß das t-Butyllithium als Lösung in Pentan eingesetzt wurde, während Methyllithium nur in etherischer Lösung verwendet werden kann. Nach KRAMER und BROWN¹⁰⁰⁾ führt aber die Anwesenheit etherischer Solventien im Reaktionsgemisch (zumindest in höheren Konzentrationen) zu einer Stabilisierung der Boratzwischenstufe. Jedoch führte auch die Verwendung einer soweit wie möglich konzentrierten Lösung von Methyllithium (um möglichst wenig Diethylether in die Reaktion einzubringen) nicht zum Erfolg.

Daher wurde versucht, 6c nach (12) durch Spaltung des Borats mit Trimethylchlorsilan zu erhalten:



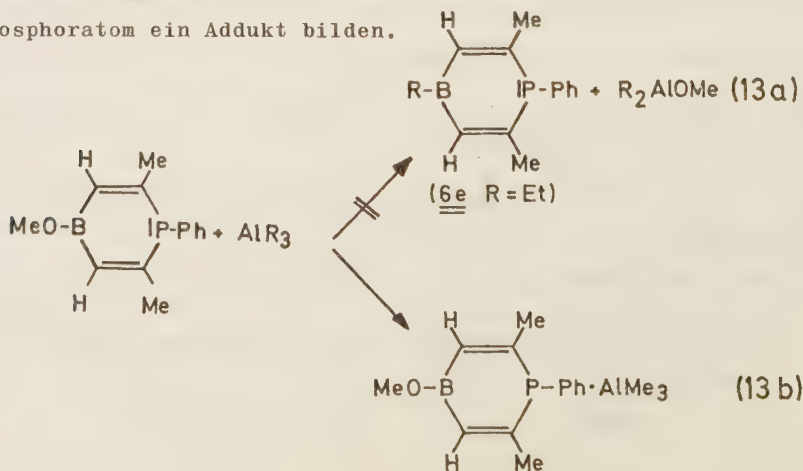
Jedoch entstand dabei nur wenig eines in Methylenchlorid mäßig löslichen, NMR-spektroskopisch nicht zu identifizierenden Feststoffes.

Um die durch Bildung eines Borats aus 6b und Methyllithium entstehenden Komplikationen zu vermeiden, wurde versucht, 6c durch Ligandenaustausch zwischen Lithiumtetramethylborat und 6b zu synthetisieren. Aber auch durch diese Umsetzung konnte 6c nicht erhalten werden.

Durch Umsetzung von 9-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan mit Methylmagnesiumhalogeniden konnte das 9-Methyl-Derivat dargestellt werden¹⁰⁰). Die Umsetzung von 6b mit Methylmagnesiumchlorid führte jedoch nicht zu 6c.

Versucht wurde schließlich noch, 6b durch Umsetzung mit aluminiumorganischen Verbindungen in 1-Alkyl-1-bora-4-phosphacyclohexadiene (2,5) überzuführen.

Bei der Reaktion mit Aluminiumtrialkylen sind jedoch zwei Wege denkbar. Nach (13a) könnten (in Analogie zu den Reaktionen des 1-Methoxy-1-bora-4-stannacyclohexadiens(2,5) 1-Alkyl-Derivate entstehen. 6b könnte aber nach (13b) über das lewis-basische Phosphoratom ein Addukt bilden.



Bei der Reaktion von 6b mit Triethylaluminium wurde kein 1-Ethyl-Derivat 6e erhalten, sondern lediglich ein unlöslicher Feststoff, vermutlich ein nach (13b) gebildetes Addukt, neben einer geringen Menge einer nicht identifizierten Flüssigkeit.

Methoxydimethylaluminium (das als Trimeres vorliegt^{119,120}) sollte aufgrund der Koordination über Aluminium-Sauerstoff-Bindungen nicht mehr zur Bildung von P-B-Addukten neigen, denn es bildet im Gegensatz zu Trimethylaluminium kein Addukt mit Trimethylamin¹¹⁹). Dennoch reagierte Methoxydimethylaluminium mit 6b lediglich zu einem unlöslichen Feststoff, bei dem es sich vermutlich um ein Addukt handelte. Es gelang nicht aus dem Produkt 6b durch Umsetzung mit dem stärker lewisbasischen Tri-n-butylphosphin freizusetzen.

Auch die Umsetzung von 6a mit Triethylboran führte nicht zur Bildung des 1-Ethyl-Derivats 6e. Nach 2,5-stündigem Erhitzen auf 110°C lagen beide Komponenten unverändert vor. Das ¹¹B-NMR-Signal des Triethylboran war lediglich durch Bildung eines lockeren Addukts mit 6a und die daraus resultierenden Austauschreaktionen um 8 ppm zu hohem Feld verschoben.

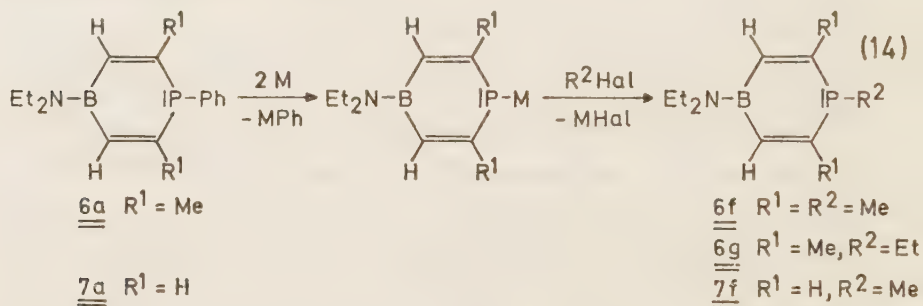
Zwar lassen sich derartige Austauschreaktionen im allgemeinen durch geeignete Bor-Wasserstoff-Verbindungen katalysieren¹²¹), doch ist die Verwendung derartiger Katalysatoren hier nicht möglich, da sie sich an die Doppelbindungen von 6a addieren würden.

3.3.2.2 Ligandenaustauschreaktionen am Phosphor

Der Ersatz der Phenylgruppe von 4-Phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadienen(2,5) durch eine Methylgruppe sollte zu Verbindungen mit besser interpretierbaren ¹H-NMR-Spektren führen. Außerdem sollte durch diese Substitution die Basizität des Phosphors er-

hört werden, so daß die Bildung dimerer 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene (2,5) möglich erschien.

Da sich die Phenyl-Phosphor-Bindung in tertiären Phosphenen mit Alkalimetallen in etherischen Lösungsmitteln spalten läßt¹²²⁾ und die resultierenden Alkalimetalldiorganylphosphide mit Alkylhalogeniden in tertiäre Phosphine überführt werden können¹²³⁾, bot sich zur Darstellung der 4-Alkyl-1-bora-4-phosphacyclohexadiene (2,5) die Umsetzung nach (14) an:



Derartige Umsetzungen wurden bereits mit ungesättigten Phosphor-Kohlenstoff-Heterocyclen durchgeführt. So ergab die Spaltung verschiedener alkyl- und arylsubstituierter 1-Phenylphosphole^{124,125)} sowie des dibenzanellierten 1-Phenylphosphols¹²⁴⁾ und die anschließende Reaktion mit Alkylhalogeniden die entsprechenden 1-Alkyl-Derivate.

Bei den 1-Bora-4-phosphacyclohexadienen (2,5) könnte allerdings ein Angriff des als Koppelprodukt gebildeten Alkalimetallphenyls auf das Bor als lewisacides Zentrum zu Nebenreaktionen führen. Um derartige Nebenreaktionen möglichst zu unterdrücken, wurden die Reaktionen nach (14) mit den Diethylaminoderivaten 6a und 7a durchgeführt, bei denen durch die π -Donorwirkung der Aminogruppe die

Acidität des Bors stark vermindert ist.

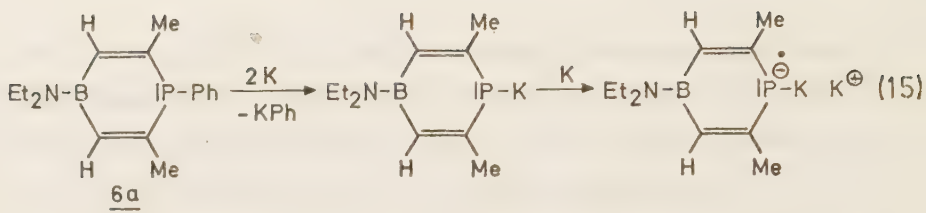
Die Reaktion von 6a mit Lithium in THF, gefolgt von einer Umsetzung mit Ethylbromid liefert 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-ethyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien (2,5) 6g in allerdings nur 27% Ausbeute.

Bessere Ausbeuten brachte die Spaltung von 6a und 7a mit Kalium in Dimethoxyethan. Methylierung der Alkaliverbindungen mit Methylchlorid führte zu 1-Diethylamino-3,4,5-trimethyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien (2,5) 6f und 1-Diethylamino-4-methyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien (2,5) 7f in 57 bzw. 44% Ausbeute.

Vorteil von Dimethoxyethan gegenüber THF ist, daß das entstehende Alkalimetallphenyl mit dem Solvens abreagiert¹²⁶⁾ und so die Gefahr von Nebenreaktionen mindert. Auch wird auf diese Weise die Bildung von manchmal nur schwer abzutrennenden Alkylbenzolen vermieden.

Die Ausbeuten an 6f und 7f liegen in derselben Größenordnung wie die von BRAYE¹²⁴⁾ bei der Spaltung von Pentaphenylphosphol bzw. 1,2,5-Triphenylphosphol mit Kalium in Dioxan und anschließender Umsetzung mit Methyljodid erzielten (53 bzw. 40%). Das weist darauf hin, daß es zu keinen Reaktionen des Kaliumphenyls bzw. der Ether-spaltungsprodukte mit dem Boranzentrum kommt.

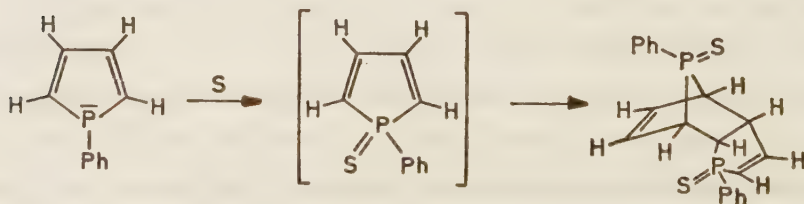
Bei der Spaltung von 7a wurde nach 16 h bei RT 73%, bei der von 6a dagegen nach 7 d bei RT 141% der theoretischen Menge Kalium verbraucht. Der Mehrverbrauch könnte darauf zurückzuführen sein, daß sich bei längerer Reaktionsdauer nach (15) ein Radikalanion bildet. Die Ursache für den Mehrverbrauch könnte aber auch in einer (eventuell durch die Produkte der Phenyl-Phosphor- bzw. der Etherspaltung katalysierten) Reaktion des Metalls mit dem Lösungsmittel liegen.



Derartige Radikalanionen wurden bereits bei der Reaktion von Triphenylphosphin¹²⁷⁾ bzw. von dibenzanelliertem 1-Phenylphosphol¹²⁸⁾ mit Alkalimetallen von BRITT und KAISER aufgrund von ESR-spektroskopischen Daten postuliert. THOMSON und KILCAST¹²⁹⁾ kamen jedoch bei der ESR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionen verschiedener 1-Phenylphosphole mit Kalium in Dimethoxyethan zu dem Ergebnis, daß die beobachteten Signale lediglich auf Radikalpolymerisation der abgespaltenen Phenylgruppen zurückzuführen sind. Auch BRAYE¹²⁴⁾ stellt aufgrund seiner präparativen Ergebnisse das Vorliegen derartiger Radikalanionen in Frage.

3.3.2.3 Additionsreaktionen am Phosphor

1-Phenylphosphol, das formal über ein cyclisches 6 π -Elektronensystem verfügt, wird teilweise aromatischer Charakter zugeschrieben. Die Oxygenierung oder Sulfurierung seines Phosphoratoms gelingt im Gegensatz zu Phosphinen nur unter relativ energischen Bedingungen. In dem entstehenden Phospholoxid bzw. -sulfid steht das freie Elektronenpaar nicht mehr zur Mesomeriestabilisierung zur Verfügung. Es reagiert daher als Dien zum Dimeren¹³⁰⁾.

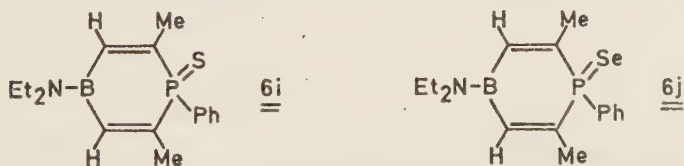


Bei den 1-Bora-4-phosphacyclohexadienen(2,5) sind zwar keine derartig gravierenden Unterschiede zwischen Phosphor(III)- und

Phosphor(V)-Derivaten zu erwarten. Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten der 1-Bora-4-phosphacyclohexadien(2,5) - chalkogenide mit denen der entsprechenden Phosphor(III)-Verbindungen sollte jedoch Aufschluß darüber geben, ob und in welchem Maß das freie Elektronenpaar der letzteren in das π -System der Divinylbor-Einheit mit einbezogen ist.

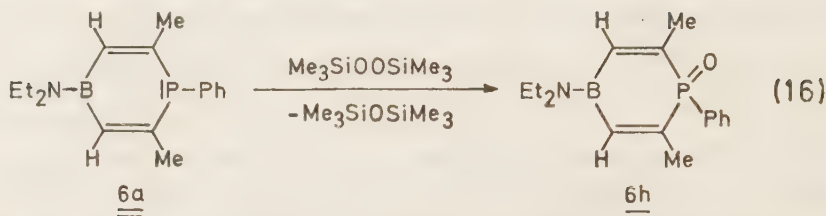
Es sollten daher die P-oxide, -sulfide und -selenide der 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene (2,5) als Vergleichssubstanzen dargestellt werden.

Zur Synthese der beiden zuletzt genannten Verbindungen bot sich die Umsetzung der 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene (2,5) mit elementarem Schwefel bzw. Selen an¹³¹⁾. In der Tat reagierte 6a mit Schwefel und Selen glatt zum 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5)-4-sulfid 6i bzw. -selenid 6j.



Die Umsetzung der 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene (2,5) mit elementarem Sauerstoff erschien dagegen ungünstig, da neben der Oxidation von Phosphor(III) zu Phosphor(V) auch Einschiebungen in Phosphor-Kohlenstoff-¹³²⁾ und Bor-Kohlenstoff-Bindungen¹³³⁾ erfolgen könnten. Wasserstoffperoxid, das Diphenylvinylphosphin in das entsprechende P-Oxid überführt¹³⁴⁾, scheidet wegen der Hydrolyseempfindlichkeit derartiger Borverbindungen aus. Mit Bis(trimethylsilyl)peroxid, erstmals von BRANDES und BLASCETTE zur Überführung von Triphenylphosphin in das P-Oxid verwendet¹³⁵⁾, wurde aus 6a glatt das 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phospha-

cyclohexadien(2,5)-4-oxid 6h erhalten.



Bei 6h, 6i und 6j handelte es sich um kristalline Feststoffe von weißer (6h, 6i) bzw. gelber (6j) Farbe, die nach dem Umkristallisieren, wie aus den ^1H -NMR-Spektren ersichtlich, in zwei Isomeren vorlagen. In einem ersten Versuch wurde 6i durch Sublimation isoliert, wobei nur ein Isomeres erhalten wurde. Die P-Oxid-Verbindung 6h lag dagegen auch nach Sublimation in zwei Isomeren (in kaum verändertem Verhältnis) vor. Auch wurde bei 6h im Gegensatz zu 6i und 6j das Isomerenverhältnis praktisch nicht vom verwendeten Lösungsmittel (Methylenchlorid bzw. Deuterochloroform) beeinflusst. Bei 6i und 6j lag dagegen in Deuterochloroform fast nur das auch durch Sublimation erhaltene Isomere vor.

Die möglichen Strukturen der Isomeren von 6h - 6j sollen an späterer Stelle (S.86) diskutiert werden.

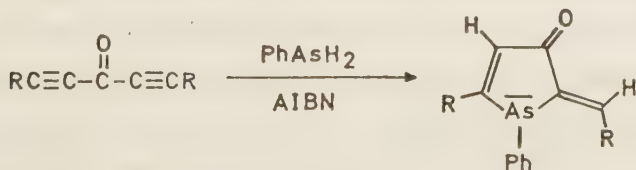
3.4 1-Bora-4-arsacyclohexadiene (2,5)

3.4.1 Aufbau des Ringsystems

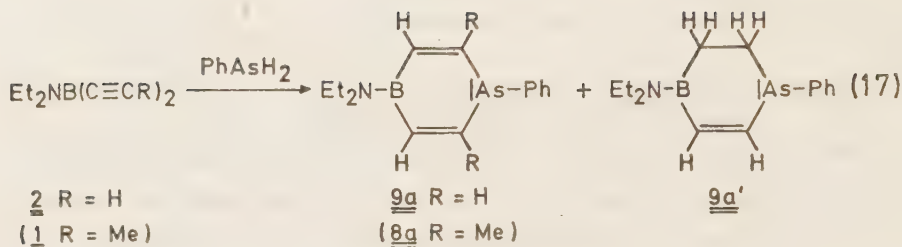
Auch zum Aufbau des 1-Bora-4-arsacyclohexadien(2,5)-Systems boten sich zwei Möglichkeiten an: die Addition primärer Arsine an Dialkinylboratione und die Substitution des Zinns in 1-Bora-4-stannacyclohexadienen(2,5) durch Arsen. Beide Synthesewege wurden untersucht.

3.4.1.1 Addition primärer Arsine an Dialkinylboratione

Phenylarsin cycloaddiert an Diene. Die radikalisch initiierte Addition von Phenylarsin an Hexadiin(1,5) liefert 1-Phenyl-1-arsacycloheptadien(2,6) ¹⁰⁷⁾, während die Reaktion mit 1,4-disubstituierten Butadiinen und Dialkinylsulfiden basenkatalysiert zu den entsprechenden 1-Phenylarsolen ¹³⁶⁾ bzw. 1-Phenyl-1-arsa-4-thiacyclohexadienen(2,5) ⁴⁶⁾ führt. 1,5-disubstituierte Pentadiin(1,4)one(3) reagierten dagegen mit Phenylarsin radikalisch initiiert nicht zu den 1-Arsacyclohexadien(2,5)onen(3), sondern zu den 2-Methylen-1-arsacyclopenten(4)onen(3) ¹³⁷⁾:



Da die radikalisch initiierte Addition von Phenylphosphin an die Dialkinylboratione 1 und 2 gute Ergebnisse gebracht hatte, wurde zunächst die radikalisch initiierte Umsetzung von Phenylarsin mit 1 und 2 nach (17) untersucht.



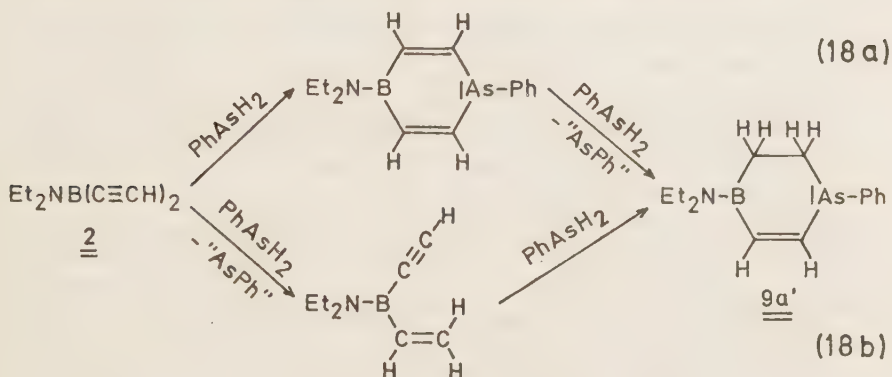
Erfolgreich verlief jedoch nur die Umsetzung mit $\underline{\underline{2}}$. Das dabei erhaltene 1-Diethylamino-4-phenyl-1-bora-4-arsacyclohexadien(2,5) $\underline{\underline{9a}}$ war jedoch von einem zweiten, destillativ nicht abtrennbaren Produkt begleitet, das aufgrund seines um 7 ppm zu tieferem Feld verschobenen ^{11}B -NMR-Signals und eines zusätzlichen Multipletts bei 1,9 ppm im ^1H -NMR-Spektrum, vor allem aber wegen seines gegenüber $\underline{\underline{9a}}$ um zwei Masseneinheiten höheren Molekülions als 1-Diethylamino-4-phenyl-1-bora-4-arsacyclohexen(2) $\underline{\underline{9a'}}$ erkannt wurde.

Wurde die Umsetzung von $\underline{\underline{2}}$ nach (17) ohne Radikalstarter in siedendem Toluol durchgeführt, so stieg zwar die Gesamtausbeute von $\underline{\underline{9a}}$ und $\underline{\underline{9a'}}$ von 33% auf 45%, doch blieb das Verhältnis von $\underline{\underline{9a}}$ zu $\underline{\underline{9a'}}$ gleich (etwa 2:1). Bei Arbeiten in siedendem Benzol und viermaliger Zugabe von AIBN nach jeweils 75 min betrug die Gesamtausbeute 41%, aber das Verhältnis von $\underline{\underline{9a}}$ zu $\underline{\underline{9a'}}$ hatte sich auf 5:1 verbessert. In siedendem Benzol trat ohne Radikalstarter keine Reaktion ein.

Eine hydrierende Wirkung des Phenylarsins wurde auch bei der mittels Kaliumhydroxid/[18]Crown-6 katalysierten Umsetzung von Dimethyldiethynylsilan mit Phenylarsin beobachtet. Dabei entstand

1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-arsacyclohexen(2) als Hauptprodukt (138).

Für die Bildung von 9a' sind zwei Reaktionswege denkbar:



Der Anteil von 9a' ist bei der Umsetzung am geringsten, bei der durch wiederholte Zugabe von AIBN die radikalische Additionsreaktion der Hydrierung den Rang streitig macht. Das legt nahe, daß im Fall der einmaligen Zugabe von AIBN nach dem Zerfall des Starters und damit verbunden dem Abklingen der Heterocyklenbildung die Bildung von 9a' durch die dann besser zum Zuge kommende Hydrierung von 9a nach (18a) erfolgt, die eventuell durch Reaktionsprodukte katalysiert wird.

Im Gegensatz zum Diethylaminodiethinylboran 2 reagierte Diethylaminodipropinylboran 1 mit Phenylarsin nicht zum entsprechenden 1-Bora-4-arsacyclohexadien(2,5) 8a.

Eine mit AIBN radikalisch initiierte Addition konnte weder in Benzol noch in Dimethoxyethan¹³⁷⁾ beim Erhitzen unter Rückfluß erreicht werden. Auch durch Erhitzen der Komponenten auf 140°C (in Xylol) bzw. 180°C (ohne Lösungsmittel) wurde 8a nicht erhalten. Beim letztgenannten Versuch war das einzige identifizierte Produkt Arsenobenzol. Die ¹¹B-NMR-Spektren des Reaktionsgemisches und des Destillats deuteten auf das Vorliegen mehrerer nicht identifizierter borhaltiger Spezies (vermutlich Hydrierungsprodukte von 1) hin. Auch das zur Darstellung der 1-Phenylarsole aus Phenylarsin und 1,4-disubstituierten Butadienen verwendete Verfahren¹³⁶⁾ (Benzol als Lösungsmittel, n-Butyllithium als Katalysator) führte nicht zum Erfolg.

Die Anwendung rigoroserer Bedingungen (flüssiger Ammoniak als Lösungsmittel, Lithiumamid als Katalysator), die eine Addition von Phenylarsin an Dipropinylsulfid⁴⁶⁾ bzw. t-Butyldipropinylphosphin⁸⁸⁾ ermöglicht, verbot sich, da sie vermutlich zur Aminolyse von 1 führen würden.

Der Unterschied im Verhalten von Phenylarsin und Phenylphosphin bei den Umsetzungen mit 1 und 2 überrascht, da sie sich gegenüber anderen Diinen praktisch gleich verhalten.

So lieferten die radikalisch initiierten Additionen von Phenylarsin, Phenylphosphin⁸⁸⁾ sowie von Dibutylstannan⁴⁹⁾ an t-Butyldiethinylphosphin nur Sechsringheterocyclen, während die Additionen an t-Butyldipropinylphosphin zu Gemischen aus Sechs- und Fünfring führten. Hingegen reagierten Dimethyldipropinylsilan und 4-Methoxy-4-phenylheptadiin(2,5) (im Gegensatz zu den entsprechenden Diethinylverbindungen) weder radikalisch initiiert noch unter Basenkatalyse mit diesen drei Verbindungen¹³⁸⁾.

Als Ursache für das unterschiedliche Verhalten von 1 und 2 bei der radikalisch initiierten Addition von Phenylarsin sehen wir sterische Effekte an. Vermutlich kann das relativ große Arsinylradikal im Gegensatz zum Phosphinylradikal infolge der zusätzlichen sterischen Abschirmung durch die Methylgruppen nicht mehr am β -Kohlenstoffatom der Dreifachbindung angreifen. Während bei der Reaktion mit 1,5-disubstituierten Pentadiin(1,4)onen(3) ein zur Bildung des Fünfrings führender Angriff am α -Kohlenstoff erfolgen kann, wird dies bei 1 durch die Diethylaminogruppe verhindert.

3.4.1.2 Zinn-Arsen-Austausch aus 1-Bora-4-stannacyclohexadienen(2,5)

Di-n-butyldivinylstannan reagiert mit Arsenhalogeniden unter Übertragung von Vinylgruppen¹¹⁴⁾. Derartige Reaktionen erlangten vor allem Bedeutung zur Darstellung von Arsabenzolen aus dem 1,1-Di-n-butyl-1-stannacyclohexadien(2,5)⁴⁷⁾ bzw. dessen in 4-Stellung substituierten Derivaten⁴⁸⁾ und Arsenrichlorid, wobei allerdings die zunächst entstandenen 1-Chlor-1-arsacyclohexadiene(2,5) nicht isoliert werden konnten. Stabil ist dagegen das 1-Methyl-1-arsacyclohexadien(2,5), das von ASHE und SMITH¹³⁹⁾ aus 1,1-Di-n-butyl-1-stannacyclohexadien(2,5) und Methylchlorarsin dargestellt wurde.

Der Aufbau des 1-Bora-4-arsacyclohexadien(2,5)-Systems aus 1-Alkyl-1-bora-4-stannacyclohexadienen sollte folgende Vorteile bringen:

Die 1-Bora-4-arsacyclohexadiene(2,5) sollten nicht mit hydrierten Verbindungen verunreinigt sein und tragen im Gegensatz zu den durch Hydroarsinierung dargestellten in 1-Stellung eine Alkylgruppe. Diese Methode sollte außerdem den Zugang zu durch Hydroarsinierung nicht darstellbaren 3,5-Dimethyl-1-bora-4-arsacyclohexadienen(2,5) 8 ermöglichen.

Ein Darstellungsversuch von 1,3,4,5-Tetramethyl-1-bora-4-arsacyclohexadien(2,5) aus dem 1,3,4,4,5-Pentamethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) 4c und Methylchlorarsin mißlang: Bei Raumtemperatur trat keine Reaktion ein, beim Erhitzen erfolgte Zersetzung des Borastannacyclohexadiens.

Auch beim 1-t-Butyl-4,4-di-n-butyl-1-phospha-4-stannacyclohexadien(2,5) verlaufen derartige Austauschreaktionen nicht immer in die gewünschte Richtung. So ergab zwar die Umsetzung dieses Heterocyclus mit Phenylchlorarsin 1-Phospha-4-arsacyclohexadien(2,5)⁴⁹⁾, mit Arsenrichlorid und t-Butyldichlorarsin trat jedoch lediglich Zersetzung ein¹¹²⁾.

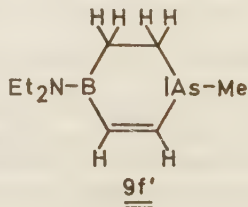
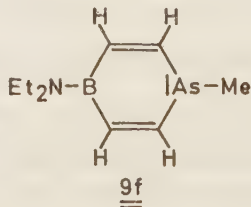
3.4.2 Ligandenaustausch am Arsen

Im ¹H-NMR-Spektrum des Gemischs von 9a und 9a' fallen die Signale der Vinylprotonen zum Teil mit denen der Phenylprotonen zusammen.

Um eine genauere Interpretation der ^1H -NMR-Spektren der 1-Bora-4-arsacyclohexadiene(2,5) zu ermöglichen, war deshalb der Phenylrest in 4-Stellung durch eine Methylgruppe zu ersetzen. In Analogie zur entsprechenden Phosphorverbindung 7a sollte dies durch Spaltung der Arsen-Phenyl-Bindung mit Alkalimetall in etherischen Solventien und anschließende Umsetzung mit Methylchlorid erreicht werden.

Derartige Spaltungsreaktionen mit anschließender Alkylierung wurden von TZSCHACH und LANGE¹⁴⁰⁾ am Triphenylarsin mit Kalium in Dioxan sowie von MÄRKL und HAUPTMANN^{126,136)} am 1,2,5-Triphenylarsol mittels Kalium oder Lithium in Dimethoxyethan durchgeführt. BRAYE¹²⁴⁾ stellte allerdings fest, daß beim Pentaphenylarsol die Reaktion mit Kalium oder Lithium unter Bildung von 1,2,3-Triphenylnaphthalin zum Verlust der Arsen-Phenyl-Einheit führte. Lediglich mit Natrium konnte die gewünschte Spaltung der Arsen-Phenyl-Bindung erreicht werden.

Kalium in Dimethoxyethan spaltet die Arsen-Phenyl-Bindung in 9a und 9a' und die Methylierung mit Methylchlorid erbrachte ein Gemisch von 1-Diethylamino-4-methyl-1-bora-4-arsacyclohexadien(2,5) 9f und -cyclohexen (2) 9f' (im Verhältnis 2:1) in 43% Ausbeute. Diese Ausbeute ist vergleichbar mit der bei Spaltung des 1,2,5-Triphenylarsols mit Kalium in Dimethoxyethan und Umsetzung mit Methylhalogenid erzielten (52%)¹³⁶⁾.

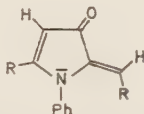
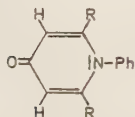


3.5 1-Bora-4-azacyclohexadiene(2,5)

Diese Verbindungsklasse wäre als 6π -Elektronensystem von besonderem Interesse, da alle Ringglieder der ersten Achterperiode des Periodensystems angehören und deshalb optimale π -Überlappung möglich sein sollte. Eine Darstellung dieses Ringsystems über die Addition primärer Amine an Dialkynylborane schien möglich.

Additionen von primären und sekundären Aminen sowie von Ammoniak selbst an Alkine sind wohlbekannt¹⁴¹). Auch die Reaktion primärer Amine mit Diinen wurde mehrmals zur Darstellung ungesättigter Heterocyklen verwendet.

So wurden aus Anilin und verschiedenen 1,5-disubstituierten Pentadiin(1,4)onen(3) thermisch (in siedendem Xylol) 1-Phenyl-1-azacyclohexadien(2,5)one(3) (Pyridone) und 1-Phenyl-2-methylen-1-azacyclopenten(4)one(3) (Methylenpyrrolinone) erhalten^{142,143});



Die Addition primärer Amine an substituierte Butadiine zu Derivaten des Pyrrols erfolgte dagegen nur kupfer(I)chlorid-katalysiert¹⁴⁴). Einziges Beispiel einer Addition eines primären Amins an eine

Elementdialkynylverbindung ist die Anlagerung von Ethylamin an Phenyl-diethynylphosphinoxid in einem Methanol/Wasser-Gemisch zum 1-Phospha-4-azacyclohexadien(2,5)-1-oxid, während die Dipropinylverbindung unter diesen Bedingungen lediglich das 1-Phospha-4-oxacyclohexadien(2,5)-1-oxid ergab¹⁴⁵).

Um eine Umaminierung der Diethylaminodialkynylborane zu vermeiden, wurden 1 und 2 mit Anilin umgesetzt, das wegen seiner relativ geringen Basizität keine derartigen Nebenreaktionen eingehen sollte¹⁴⁶). Außerdem können mit dem schwerflüchtigen Anilin die Umsetzungen ohne besondere Vorkehrungen bei hohen Temperaturen durchgeführt werden. Eine Darstellung der 1-Diethylamino-4-phenyl-1-bora-4-azacyclohexadiene(2,5) gelang jedoch nicht. Eine Cycloaddition von Anilin an 1 oder 2 konnte auch in Xylol bei 140°C nicht erreicht werden. Beim Erhitzen von 1 und Anilin auf 170°C wurde neben wenig unverändertem 1 nur ein nichtflüchtiger Rückstand erhalten. Auch in Anwesenheit von Kupfer(I)chlorid entstand aus 2 und Anilin kein 1-Bora-4-azacyclohexadien(2,5) (84).

3.6 1-Bora-4-thiacyclohexadiene(2,5)

Die Darstellung dieser Verbindungsklasse sollte durch Addition von Schwefelwasserstoff an Dialkynylborane gelingen. Additionsreaktionen von Schwefelwasserstoff mit Alkinen sind bekannt¹⁴⁷⁾. Zur Darstellung schwefelhaltiger Cyclodiene wurden jedoch statt des freien Schwefelwasserstoffs seine Salze an Diine addiert. So ergaben Natriumhydrogensulfid und substituierte Butadiene in wäßriger Lösung die entsprechenden Thiophene¹⁴⁵⁾, während die 1,4-Dithiacyclohexadiene(2,5) aus den Dialkynylsulfiden und Natriumsulfid in Gemischen von Methanol und Ammoniak bzw. Dimethylformamid dargestellt wurden⁴⁵⁾. Bei der Synthese der 1-Phospha-4-thiacyclohexadien(2,5)-1-oxide aus den Dialkynylphosphinoxiden in flüssigem Ammoniak/Methanol wurden mit Natriumdisulfid bessere Ergebnisse erzielt als mit Natriumsulfid¹⁴⁵⁾.

Alle diese Reaktionsbedingungen sind jedoch zur Umsetzung der Dialkynylborane 1 und 2 ungeeignet, da sie zu ihrer Zersetzung führen würden.

Durch radikalisch initiierte Addition von Schwefelwasserstoff an Butoxydivinylboran und 2-Dimethylaminoethoxydivinylboran erhielt MATTESON 1-Bora-4-thiacyclohexane¹⁴⁹⁾. Daher schien die Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit den Dialkynylboranen 1 und 2 in Gegenwart eines Radikalstarters erfolgversprechend.

1 und 2 reagierten mit Schwefelwasserstoff jedoch weder in siedendem Benzol in Gegenwart von AIBN noch in siedendem Toluol. Bei diesen Versuchen wurde der Schwefelwasserstoff wie bei den Umsetzungen nach¹⁴⁹⁾ durch die Lösung des Borans durchgeleitet, wobei sich naturgemäß nur eine geringe Konzentration einstellte. Um Schwefelwasserstoff in höheren Konzentrationen einzusetzen, wurde die Umsetzung mit 2 auch im Bombenrohr bei 100°C durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde dabei Triethylamin verwendet, das infolge seiner Basizität die Additionsreaktion begünstigen sollte. Es konnte jedoch auch bei dieser Umsetzung kein 1-Bora-4-thiacyclohexadien(2,5) erhalten werden⁸⁴⁾.

Tetra-n-butylammoniumfluorid katalysiert in aprotischen Solventien, in denen das Fluoridion stark basische Eigenschaften zeigt, die Anlagerung von Mercaptanen an Kohlenstoffdoppelbindungen¹⁵⁰⁾. Die Addition von Schwefelwasserstoff an 1 gelang jedoch auch in Gegenwart dieses Katalysators nicht.

3.7 Spektroskopische Untersuchungen an 1-Bora-4-hetero- cyclohexadienen (2,5)

3.7.1 NMR-spektroskopische Daten

Von allen in dieser Arbeit beschriebenen 1-Bora-4-heterocyclohexadienen wurden ^1H -, ^{11}B - und ^{31}P -, von einigen auch ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren aufgenommen. Die gesammelten Daten sind in den Tabellen 3-8 aufgeführt, die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren des 1,3,4,4,5-Pentamethyl-1-bora-4-stannacyclohexadiens (2,5) 4c und des 1-Diethylamino-3,4,5-trimethyl-1-bora-4-phosphacyclohexadiens (2,5) 6f sind in den Abb. 2 (siehe S. 68) und 3 (siehe S. 74) dargestellt. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen diskutiert.

3.7.1.1 ^{11}B -NMR-Spektren

In Erweiterung des ursprünglichen Konzepts von GOOD und RITTER¹⁵¹⁾ läßt sich die chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ von Borverbindungen in drei Anteile zerlegen: $\delta = \delta_{\sigma} + \delta_{\pi} + \delta_{\text{N}}^{152)}$. δ_{σ} soll dabei dem Elektronenzug der Liganden, d.h. der Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner und damit der Polarität in der σ -Bindung proportional sein. δ_{π} ist der Betrag, mit dem die Wechselwirkung des p_z -Orbitals des Bors mit freien Elektronenpaaren oder geeigneten π -Bindungssystemen der Liganden zur magnetischen Abschirmung des Bors beiträgt, während mit δ_{N} Nachbargruppeneffekte berücksichtigt werden. Es zeigte sich, daß für die chemische Verschiebung einer Borverbindung δ_{π} , und damit die π -Ladungsdichte q_{π} die entscheidende Größe ist¹⁵²⁾.

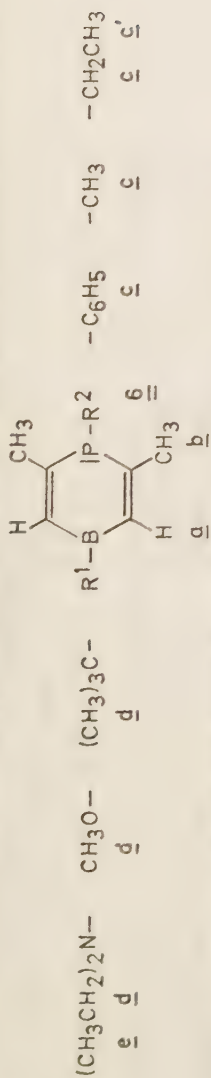
Daher sollten in den 1-Bora-4-heterocyclohexadienen die chemi-

	R	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	$\delta^{119}_{\text{B(a)}}$ [ppm]	$\delta^{119}_{\text{Sn(c)}}$ [ppm]	Kopplungs- konstanten [Hz]
	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ $\underline{\text{e}}$ $\underline{\text{d}}$	6, 61 (146)	2, 10 d (48)	0, 125 (54)	3, 24 q	1, 07 t	33, 7	-145, 0	$^4J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 1, 5$ $^3J_{\text{H}_d\text{H}_e} = 7$
	CH_3O $\underline{\text{d}}$	6, 46 (146)	2, 18 d (48)	0, 21 (57)	3, 84		38, 3	-140, 9 ^d	$^4J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 1, 5$
	CH_3 $\underline{\text{d}}$	6, 92 (144)	2, 23 d (48)	0, 22 (56)	0, 85		61, 8	-157, 6	$^4J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 1, 5$
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ $\underline{\text{d}}$	7, 00 (146)	2, 25 d (48)	0, 23 ^e (57)	0, 99		61, 9	-156, 0	$^4J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 1, 5$
	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ $\underline{\text{e}}$ $\underline{\text{d}}$	7, 32 ^f (148)	(127)	0, 17 (58)	3, 30 q	1, 13 t	30, 7	-160, 0 ^e	$^3J_{\text{H}_a\text{H}_e} = 7$
	CH_3O $\underline{\text{d}}$	7, 00 ^h (153)	7, 71 ^h (112)	0, 20 (59)	3, 87		37, 0		$^3J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 17, 5$

Anmerkungen: a) δ^{119}_{B} in CH_2Cl_2 , δ^{119}_{H} in CH_2Cl_2 bis auf ^4e (CDCl_3); b) Die Intensitäten der Signale

zeigen die erwarteten Verhältnisse; c) $^{119}_{\text{Sn}}$ wurde nur bei ^4d durch direkte Messung bestimmt, sonst durch Doppelresonanzexperimente; d) Dieser Wert wurde am 1-Ethoxy-Derivat⁵⁸ bestimmt; e) keine Aufspaltung von H_c bei -100°C (200 MHz, CD_2Cl_2); f) H_a und H_b von ^5a treten im 200 MHz-NMR-Spektrum als AB-System auf. $\delta^{119}_{\text{H}_a}$ 7,19 ppm, $\delta^{119}_{\text{H}_b}$ 7,28 ppm,

$^3J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 17,5$ Hz, zusätzliche Aufspaltung durch transannuläre Kopplungen (in CDCl_3 , $^{119}_{\text{B}}$ entkoppelt); g) bei direkter Messung $^3J_{^{119}_{\text{B}}^{119}_{\text{Sn}}} \leq 80$ Hz erkennbar (74,55 MHz, CDCl_3); h) AB-System; Zuordnung aufgrund der Kopplungskonstanten $^3J_{^{119}_{\text{Sn}}\text{H}}$.



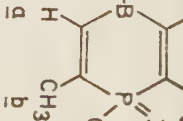
	R^1	R^2	δ^1H [ppm] ^{a, b} (δ^1P^1H [Hz])					$\delta^{11}B^a$ [ppm]	δ^1P^a [ppm]	Kopplungs- konstanten [Hz]
			H_a	H_b	H_c	H_d	H_e			
<u>6a</u>	Et ₂ N	Ph	6,57 d (16)	1,87 dd (11)	7,54 m	5,28 q ^c	1,12 t ^c	52,7	-12,4	$^4J_{HH_aH_b} = 1,2$
<u>6b</u>	MeO	Ph	6,49 d (15,5)	1,92 dd (11,5)	7,57 m	5,87 s		57,9	-5,5	$^4J_{HH_aH_b} = 1,5$
<u>6d</u>	^t Bu	Ph	7,08 d (16,5)	2,06 dd (12)	7,59 m	1,07 s		57,2	0,7	$^4J_{HH_aH_b} = 1,3$
<u>6f</u>	Et ₂ N	Me	6,48 d (15,5)	2,09 dd (10,5)	1,29 d (1,5)	5,25 q ^c	1,08 t ^c	51,6	-50,5	$^4J_{HH_aH_b} = 1,2$
<u>6g</u>	Et ₂ N	Et	6,59 d (15,5)	2,06 dd (10)	1,75 q ^d	5,55 q ^c	1,08 t ^c	52,0	-9,7	$^4J_{HH_aH_b} = 1,0$

Anmerkungen: a) in CH_2Cl_2 ; lediglich ^{31}P von $\underline{\text{bf}}$ wurde in Substanz vermessen.

b) Die Intensitäten der Signale zeigen die erwarteten Verhältnisse.

$$c) \text{ } ^3J_{\text{H,H}} = 7 \text{ Hz}$$

d) $^3J_{H_C, H_C} = 7,5 \text{ Hz}$, $^2J_{^3P, H_C}$ nicht aufgelöst; H_C erscheint als Multipllett ($0,83 \text{ ppm}$, z.T. von H_C überlagert).

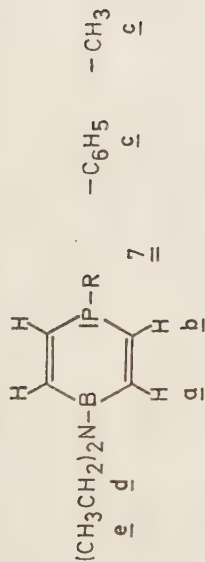


119 - 120

		$\delta^1\text{H}$ [ppm] ^{a, b} (^{13}C - ^1H [Hz])					$\delta^{11}\text{B}$ (c) [ppm]	$\delta^{51}\text{P}$ (c) [ppm]	Kopplungs- konstanten [Hz]
		H_a	H_b	H_c	H_d (d)	H_e (d)			
$\delta^1\text{H}$	X	6,80 d (39,5)	2,00 dd (12)	7,98- 7,36 m	3,36 q	1,18 t	29,6	12,4	$^4J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 1$
	0	6,59 d (40,5)	1,90 d ^e (12)		3,28 q	1,28 t			
$\delta^{13}\text{C}$	S	6,83 d (41,5)	2,00 d ^e (13,5)	8,13 - 7,38 m	3,37 q	1,18 t	30,1	24,7	
		6,60 d (43)	1,92 d ^e (13,5)		3,09 q	1,25 t			
$\delta^{77}\text{Se}$	Se	6,80 (41)	2,05 d ^e (14)	8,18 - 7,37 m	3,38 q	1,22 t	30,5	15,4	$^2J_{^{77}\text{Se}^{31}\text{P}} = 700$
		6,60 d (42)	1,96 d ^e (14)		2,95 q	1,26 t			

Anmerkungen:

- a) in CDCl_3 ; Werte in der zweiten Zeile entsprechen dem zweiten Isomeren.
 b) Die Intensitäten der Signale zeigen die erwarteten Verhältnisse.
 c) in CH_2Cl_2 ($\underline{6\text{h}}$, $\underline{6\text{i}}$), in CDCl_3 ($\underline{6\text{j}}$)
 d) $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$; e) Alkylkopplung $^4J_{\text{HH}}$ nicht aufgelöst
 a_d e a_b

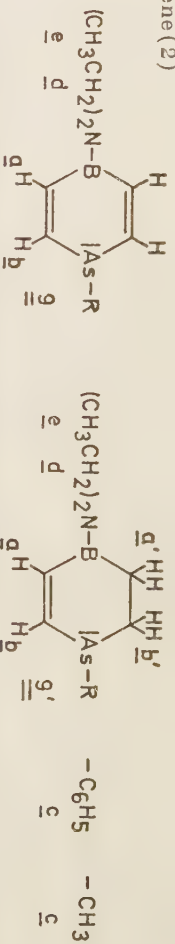


	R	$\delta^1\text{H}$ [ppm] ^{a, b)} ($J_{31\text{P}^1\text{H}}$)			$\delta^{11}\text{B}$ ^{a)} [ppm]	$\delta^{31}\text{P}$ ^{a)} [ppm]	Kopplungs- konstanten [Hz]
<u>7a</u>	Ph	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	
		7,83 - 6,55 m			3,22 q	1,06 t	$^3J_{\text{H}_d\text{H}_e} = 7$
<u>7f</u>	Me	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	
		7,80-6,53 m ^{c)}		1,28 d (2,2)	3,27 q	1,09 t	$^3J_{\text{H}_d\text{H}_e} = 7$

Anmerkungen: a) in CH_2Cl_2

b) Die Intensitäten der Signalgruppen zeigen die erwarteten Verhältnisse.

c) Im 200 MHz-Spektrum vereinfacht sich das ABX-System der Vinylprotonen H_a und H_b zu einem AMX-System. Es ergeben sich folgende Werte (in CDCl_3): δH_a 6,82 ppm, δH_b 7,27 ppm, $^3J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 14,75$ Hz, $^3J_{31\text{P}\text{H}_a} = 18,75$ Hz, $^2J_{\text{PH}_b} = 39,75$ Hz, zusätzliche Aufspaltungen durch transannuläre Kopplungen angedeutet.



R	$\delta^1\text{H}$ [ppm] ^{a)}					$\delta^{11}\text{B}$ ^{a)} [ppm]	Kopplungskonstanten [Hz]
	H_a	H_b ^{b)}	H_c	H_d	H_e		
Ph	6,95 d ^{c)}	7,75 – 7,18 m		3,28 q	1,13 t	30,4	$^3\text{J}_{\text{H}_\text{b}\text{H}_\text{a}} = 14,5$, $^3\text{J}_{\text{H}_\text{d}\text{H}_\text{e}} = 7$
Pa	6,85 d ^{c)}			d)	d)	37,5	$^3\text{J}_{\text{H}_\text{b}\text{H}_\text{a}} = 14,5$,
Me	6,95 d ^{e)}	7,62 d ^{e)}	f)	3,30 q	1,14 t	30,1	$^3\text{J}_{\text{H}_\text{b}\text{H}_\text{a}} = 14,5$, $^3\text{J}_{\text{H}_\text{d}\text{H}_\text{e}} = 7$
gf'	e)	e)	f)	d)	d)	37,4	

Anmerkungen: a) Zur Messung gelangten Gemische von $\underline{\text{g}}$ und $\underline{\text{g'a'}}$ bzw. $\underline{\text{g}}$ und $\underline{\text{gf'}}$ (IM CDCl_3 , für $\delta^{11}\text{B}$ von $\underline{\text{g}}$ und $\underline{\text{g'a'}}$ CH_2Cl_2).

b) H_a' und H_b' ergeben breite komplexe Signale bei 1,9 ppm bzw. liegen unter dem Signal von H_e .

c) Teil eines AB-Spektrums, Rest von H_c verdeckt.

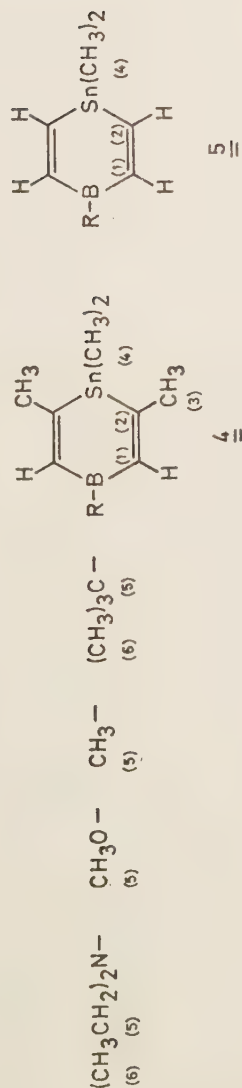
d) H_d und H_e von $\underline{\text{g'a'}}$ und $\underline{\text{gf'}}$ treten als zusätzliche kleinere Multipletts bei H_d bzw. H_e von $\underline{\text{g}}$ und $\underline{\text{gf}}$ auf.

e) Im 200 MHz-Spektrum (in CDCl_3) können H_a und H_b von $\underline{\text{gf}}$ und $\underline{\text{gf'}}$ identifiziert werden: $\underline{\text{gf}}$: δH_a 6,86 ppm, δH_b 7,53 ppm $^3\text{J}_{\text{H}_\text{H}} = 14,4$ Hz; $\underline{\text{gf'}}$: δH_a

6,63 ppm, δH_b 7,39 ppm, $^3\text{J}_{\text{H}_\text{H}} = 14,4$ Hz.

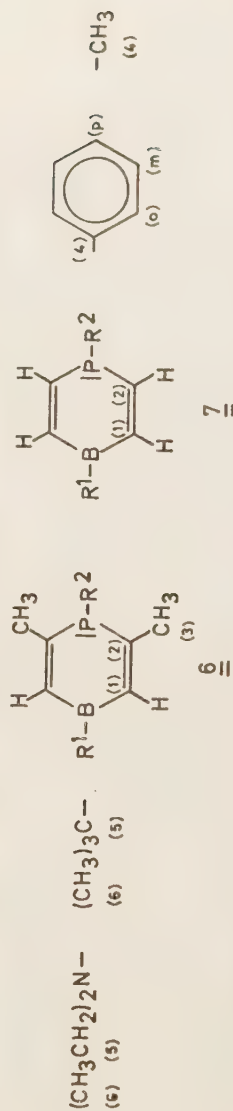
f) H_c in $\underline{\text{gf}}$ und $\underline{\text{gf'}}$ von den Triplets für H_e überdeckt.

Tab. 6 ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der 1-Bora-4-stannacyclohexadiene(2,5)



	R	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] (in CDCl_3) ($J_{^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}}$ [Hz])					
		C (1)	C (2)	C (3)	C (4)	C (5)	C (6)
<u>4a</u>	Et_2N	143,8 (-)	163,2 (453,0)	31,17 (60,2)	-10,45 (322,1)	44,62 (-)	17,61 (-)
<u>4b</u>	MeO	141,0 (-)	171,55 (441,3)	30,04 (58,0)	-11,15 (320,0)	53,15 (-)	
<u>4c</u>	Me	150,4 (-)	175,7 (444,0)	31,20 (58,6)	-10,20 (328,2)	16,10 (-)	
<u>4d</u>	^tBu	147,0 (-)	176,7 (441,0)	30,90 (59,2)	-10,91 (329,0)	27,00 (-)	27,73 (-)
<u>5a</u>	Et_2N	151,50 (-)	152,93 (455,0)		- 8,23 (355,0)	45,06 (-)	18,24 (-)

Tab. 7 ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene (2,5)

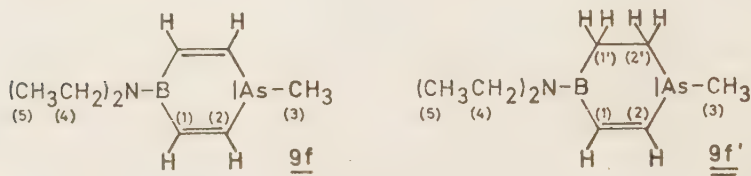


		$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] (in CDCl_3) ($J_{^{13}\text{C}}^{13}\text{C}$ [Hz])									
	R_1	R_2	$\text{C}(1)$	$\text{C}(2)$	$\text{C}(3)$	$\text{C}(4)^a$	$\text{C}(o)^a$	$\text{C}(m)^a$	$\text{C}(p)^a$	$\text{C}(5)$	$\text{C}(6)$
$\underline{\underline{6a}}$	Et_2N	Ph	133,5 (-)	156,68 (10,8)	25,45 (27,8)	b)	134,83 (19,8)	128,38 (8,2)	129,22 (1,5)	43,30 (-)	16,64 (-)
$\underline{\underline{6d}}$ (RT)	$t\text{Bu}$	Ph	138,0 (-)	166,79 (8,8)	25,39 (25,0)	c)	135,10 (19,85)	128,66 (8,82)	129,80 (1,47)	23,4 (-)	28,47 (1,47)
$\underline{\underline{6d}}$ (-76°C)	$t\text{Bu}$	Ph	137,82 ^{d)} (-)	167,09 (7,53)	25,55 (25,74)	d)	134,5 ^{e)} (-)	128,53 (8,1)	129,72 ^{d)} (-)	23,7 ^{d)} (-)	27,77 ^{d)} (-)
$\underline{\underline{6f}}$	Et_2N	Me	132,5 (-)	157,52 (11,8)	25,6 (27,2)					42,71 (-)	16,14 (-)
$\underline{\underline{6h}}$ ^{f)}	Et_2N (P-Oxid)	Ph	140,0 (-)	151,21 (91,0)	21,51 (11,6)				131,25 (3,05)	43,67 (-)	16,97 (-)
$\underline{\underline{6i}}$ ^{f)}	Et_2N (P-Selelid)	Ph	139,3 (-)	149,02 (65,14)	22,01 (16,43)				132,26 (11,15)	44,08 (-)	17,02 (-)
$\underline{\underline{7a}}$	Et_2N	Pn	135,5	148,61					134,52	129,38	16,66

Anmerkungen: a) Zuordnung der Phenylkohlenstoffe in Übereinstimmung mit¹⁵⁸ bei $\underline{\underline{6a}}$, $\underline{\underline{6d}}$, $\underline{\underline{7a}}$, mit¹⁵⁹ bei $\underline{\underline{6h}}$, $\underline{\underline{6j}}$.

- b) Signal nicht beobachtet; c) Wert fraglich; d) Signal scharf ($J_{31,13}^{13C} < 2\text{Hz}$); e) Signal breit ($J_{31,13}^{13C} < 5\text{Hz}$); f) Isomere sind an zusätzlichen Signalen zu erkennen ($\underline{\underline{6h}}$: $\delta C(3')$ 21,20 ppm ($J=12,8\text{ Hz}$), $\delta C(5')$ 42,70 ppm, $\delta C(6')$ 13,19 ppm; $\underline{\underline{6j}}$: $\delta C(1')$ 148,0 ppm, $\delta C(m')$ 128,73 ppm ($J=11,74\text{ Hz}$), $\delta C(3')$ 21,33 ppm ($J=16,43\text{ Hz}$), $\delta C(5')$ 43,47 ppm, $\delta C(6')$ 13,97 ppm.

Tab.8 ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten des 1-Diethylamino-4-methyl-1-bora-4-arsacyclohexadiens(2,5) 9f und -cyclohexens(2) 9f'



	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] ^{a)} (in CDCl_3)						
	C(1)	C(2)	c(3)	C(4)	C(5)	C(1')	C(2')
<u>9f</u>	137,30	154,46	8,96	44,3	17,63		
<u>9f'</u>	b)	157,39	9,44	44,0;43,9	16,95	12,6	24,4

Anmerkungen: a) Vermessen wurde ein Gemisch aus 9f und 9f'.

b) Signal wird vom breiten C(1)-Signal von 9f überdeckt.

schen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ Aussagen über den Grad der Einbeziehung des Bors in das π -System der Vinyleneinheiten erlauben.

Bei den 1-Bora-4-stannacyclohexadienen(2,5) (siehe Tab.3, S.57) sind die ^{11}B -NMR-Signale der 1-Diethylamino-Derivate 4a und 5a, verglichen mit dem Dimethylaminodivinylboran ($\delta^{11}\text{B}$ 37,0 ppm¹⁵³⁾) um 3,3 bzw. 6,3 ppm zu höherem Feld verschoben. Im Dimethylaminodivinylboran liegen die Vinylgruppen vermutlich verdrillt vor, während die Hochfeldverschiebung in 4a und 5a eine bessere π -Überlappung anzeigt, die durch den Ringschluß und die dadurch erzeugte günstigere Konformation hervorgerufen wird. Die Tief-feldverschiebung von $\delta^{11}\text{B}$ in 4a im Vergleich zu 5a ($\Delta^{11}\text{B}$ 3,0 ppm) weist darauf hin, daß die Methylgruppen in 3,5-Stellung zur Ausbildung einer für die π -Wechselwirkung ungünstigeren Konformation in 4a führen.

Im Gegensatz dazu sind bei den 1-Methyl-1-bora-4-stannacyclohexadienen die chemischen Verschiebungen des 3,5-Dimethylderivats 4c und des unsubstituierten 5c ($\delta^{11}\text{B}$ 61,3 ppm⁶⁹) praktisch gleich. Das ist damit zu erklären, daß das Bor in diesen beiden Verbindungen seinen Elektronenmangel nur durch Wechselwirkung mit dem π -System der Vinylengruppen verringern kann und deshalb auch in 4c die Konformation mit der bestmöglichen Überlappung erzwingt.

Auch für die 1-Alkyl-1-bora-4-stannacyclohexadiene(2,5) 4c, 4d und 5c ist der Vergleich mit anderen cyclischen und nichtcyclischen Divinylboranen von Interesse. So weist die Hochfeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Signale von 4c, 4d und 5c bezogen auf Methyldivinylboran ($\delta^{11}\text{B}$ 64,6 ppm¹⁵¹) wiederum auf eine π -günstige Konformation der cis-Vinylengruppierungen hin. Die drastischen Tieffeldverschiebungen beim 1,2,6-Triethyl- und 1,2,6-Triisopropyl-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) ($\delta^{11}\text{B}$ 70,1 bzw. 73,1 ppm¹⁵⁴) belegen, daß die 2,6-Alkylgruppen eine ungünstige geometrische Anordnung der cis-Vinylengruppierungen erzwingen. Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 52,8 ppm für das 1-Methyl-1-boracyclohexadien(2,5)⁶⁾ zeigt jedoch, daß auch in 4c, 4d und 5c noch nicht die optimale Wechselwirkung zwischen dem p_z -Orbital des Bors und dem π -System der Doppelbindung stattfinden kann.

Auch bei den 1-Bora-4-phosphacyclohexadienen(2,5) (siehe Tab.4, S.58) sind die ^{11}B -NMR-Signale der 1-Diethylamino-4-phenyl-Derivate 6a und 7a bezogen auf das Dimethylaminodivinylboran zu höherem Feld verschoben, so daß analoge Einflüsse der Substituenten auf die Geometrie dieses Ringsystems naheliegen. Dies belegt auch

die bessere Abschirmung des Bors in 7a relativ zu 6a.

Der Übergang von 6a zu den 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4- λ^5 phosphacyclohexadien(2,5)-4-chalkogeniden 6h-6j bringt eine Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von etwa 2-3 ppm mit sich. Sie dürfte darauf beruhen, daß infolge der damit verbundenen Winkelaufweitungen am Phosphor (z.B. $\angle$ CPC von $98,6^\circ$ in Trimethylphosphin¹⁵⁵⁾ auf 106° in Trimethylphosphinoxid¹⁵⁶⁾) sich eine günstigere Anordnung der cis-Vinylen-Gruppierungen einstellen kann. Die merklich bessere Abschirmung des Bors im 1-t-Butyl-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5) 6d relativ zu 4d ($\Delta^{11}\text{B}$ 4,7 ppm) weist darauf hin, daß sich in den Boraphosphacyclohexadienen eine zur Überlappung mit dem Bor- p_z -Orbital günstigere Anordnung der Vinylgruppierungen ausbilden kann als in den Borastannacyclohexadienen. Bei den 1-Diethylamino-Derivaten 6a, 6f, 6g, 7a und 7f treten gegenüber den Borastannacyclohexadienen 4a und 5a keine derartigen Unterschiede auf, da in diesen Verbindungen das Bor seinen Elektronenmangel hauptsächlich durch die π -Rückbindung des exocyclischen Aminoliganden mindert und deshalb nicht die bestmögliche Anordnung der Vinyleinheiten erzwingt. Jedoch ist auch in 6d das Bor noch wesentlich schlechter abgeschirmt als im 1-Methyl-1-bora-cyclohexadien(2,5). ($\delta^{11}\text{B}$ 52,8 ppm⁶⁾).

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der 1-Bora-4-arsacyclohexadiene(2,5) 9a und 9f (siehe Tab.5, S.61) entsprechen den Boraphosphacyclohexadienen 7a und 7f.

Bei den 1-Bora-4-arsacyclohexenen(2) 9a' und 9f' tritt eine Hochfeldverschiebung ($\Delta^{11}\text{B}$ 2,3-2,4 ppm) gegenüber der Vergleichssubstanz Dimethylaminomethylvinylboran ($\delta^{11}\text{B}$ 39,7 ppm¹⁵⁷⁾) auf.

3.7.1.2 ^{13}C -NMR-Spektren

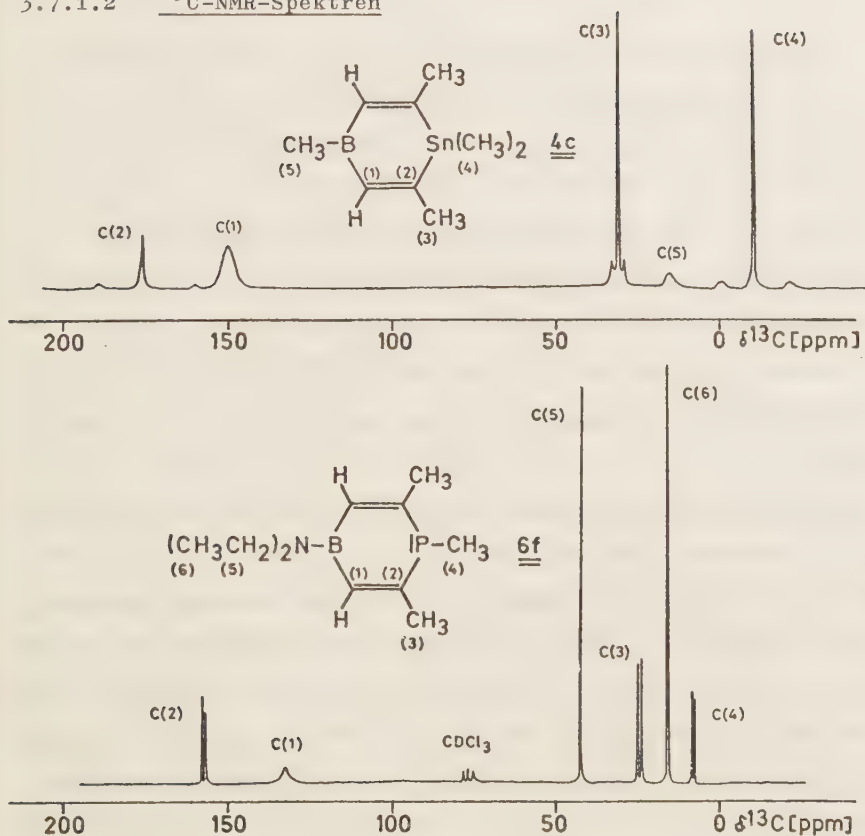
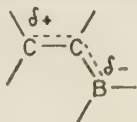


Abb. 2 ^{13}C -NMR-Spektren des 1,3,4,4,5-Pentamethyl-1-bora-4-stannacyclohexadiens(2,5) **4c** und des 1-Diethylamino-3,4,5-trimethyl-1-bora-4-phosphacyclohexadiens(2,5) **6f**

Der β -Vinylkohlenstoff erscheint in Alkenylboranen bei wesentlich tieferem Feld als in den korrespondierenden Alkenen in Übereinstimmung mit der Einbeziehung des unbesetzten p_z -Orbitals des Bors in das π -System der Doppelbindung^{160,161}:



Auch bei den hier untersuchten 1-Bora-4-heterocyclohexadienen sollte die Entschirmung des β -Vinylkohlenstoffs C(2) ein Maß für die Einbeziehung des Bors in das Doppelbindungs- π -System sein.

Bei den 1-Bora-4-stannacyclohexadienen(2,5) 4a-4d (siehe Tab.6, S. 62) werden in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Untersuchungen^{160,161}) die $^{13}\text{C}(2)$ -NMR-Signale umso mehr zu tieferem Feld verschoben, je weniger der Elektronenmangel am Bor durch π -Rückbindung vom exocyclischen Liganden verringert wird.

Die chemischen Verschiebungen der α -Vinylkohlenstoffe C(1) von 4a-4d können mit dem Zusammenwirken induktiver σ -Bindungseffekte der exocyclischen Liganden und deren π -Rückbindung zum Bor erklärt werden¹⁶²). Die, verglichen mit dem 1-Methyl-Derivat 4c, bessere Abschirmung von C(1) im 1-t-Butyl-Derivat 4d ($\Delta^{13}\text{C}$ 3,4 ppm) ist vermutlich auf den induktiven Effekt der t-Butylgruppe zurückzuführen; eine vergleichbare Hochfeldverschiebung tritt beim Übergang vom Buten(1) zum 4-Methylpenten(1) auf ($\Delta^{13}\text{C}$ 3,2 ppm)⁷⁸).

Die chemischen Verschiebungen der Vinylkohlenstoffe von 5a entsprechen etwa denen des 3,5-Dimethyl-Derivats 4a, wenn die Inkremente für den Ersatz eines olefinischen Wasserstoffs durch eine Methylgruppe (10,8 ppm zu tiefem Feld am direkt gebundenen, 6,8 ppm zu hohem Feld am anderen Vinylkohlenstoff⁷⁸) angebracht werden.

Die direkten Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(2)}$ betragen bei den

Borastannacyclohexadienen 4a-4d und 5a zwischen 441 und 455 Hz, während sie in der Reihe 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-distanna-¹⁶³⁾, -1-stanna-4-sila-⁵⁰⁾ und 1-stannacyclohexadien(2,5) ⁵⁰⁾ von 495,6 Hz über 472,4 Hz auf 440,0 Hz abnehmen⁶⁹⁾. Diese Abnahme könnte durch eine Verengung des C-Sn-C-Winkels und der damit verbundenen Änderung der Hybridisierung des Zinns¹⁶⁴⁾ erklärt werden. Die Werte der Borastannacyclohexadiene weisen demzufolge auf eine Verzerrung des Ringsystems und Verengung des SnC₂-Bindungswinkels am Zinn hin*.

Bei den 1-Bora-4-³phosphacyclohexadienen(2,5) 6a, 6d, 6f und 7a (siehe Tab.7, S.63) belegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Vinylkohlenstoffe C(1) und C(2) (und auch des Vinylmethylkohlenstoffs C(3)) gegenüber den vergleichbaren 1-Bora-4-stannacyclohexadienen(2,5) 4a, 4d und 5a eine bessere Abschirmung. Im 1-t-Butyl-Derivat 6d findet sich das ¹³C(2)-NMR-Signal bezogen auf das 1-Diethylamino-Derivat 6a bei tiefem Feld ($\Delta^{13}\text{C}$ 10,11 ppm); es ist deutlich geringer verschoben als bei den entsprechenden Borastannacyclohexadienen 4a und 4d ($\Delta^{13}\text{C}$ 13,2 ppm), während die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte bei 6d auf eine stärkere Einbeziehung des Bors in das Doppelbindungs- π -System hinweisen als bei 4d.

Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Vinylkohlenstoffe C(1) bzw. C(2) des 3,5-Dimethyl-Derivats 6a und des unsubstituierten 7a sind im Gegensatz zu denen der vergleichbaren Borastannacyclohexadiene 4a und 5a nicht mehr mit den üblichen Inkrementen⁷⁸⁾ in Einklang zu bringen.

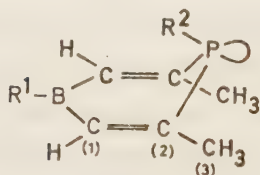
Für die NMR-Daten von 7a bieten sich jene des Phenyldivinylphos-

*Von Interesse wäre ein Vergleich mit den entsprechenden Kopplungskonstanten nichtcyclischer Vinylstannane. Bekannt ist jedoch lediglich der Wert für Tetravinylstannan ($^1\text{J}_{119\text{Sn}^{13}\text{C}} = 519,5 \text{ Hz}^{164})$). Bei dieser Verbindung dürften jedoch vor allem elektronische Effekte der vier Vinylgruppen diese Kopplungskonstante beeinflussen, so daß ein Vergleich nicht sinnvoll erscheint.

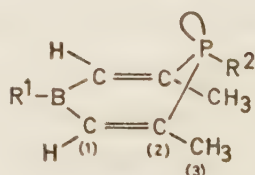
phins¹⁵⁹) zum Vergleich an. $\delta^{13}\text{C}(2)$ ist in 7a um 10,7 ppm, $\delta^{13}\text{C}(1)$ um 7,4 ppm größer, was mit mesomeren und induktiven Effekten des Bors erklärt werden kann¹⁶⁰).

Beim Übergang von 6a in das 4-Oxid 6h bzw. 4-Selenid 6j wird das ^{13}C -NMR-Signal von C(1) zu tiefem, das von C(2) (und in geringerem Maße auch von C(3)) zu hohem Feld verschoben, was in Ermangelung geeigneter Vergleichsverbindungen hier nicht weiter diskutiert werden soll.

Von besonderem Interesse sind bei den 1-Bora-4- λ^3 phosphacyclohexadienen(2,5) die geminalen Kopplungskonstanten $^2J_{31\text{P}^{13}\text{C}(1)}$ und $^2J_{31\text{P}^{13}\text{C}(3)}$. Sie sollten groß sein, wenn der betreffende Kohlenstoff cis zum freien Elektronenpaar des Phosphors steht, klein bei trans-Stellung^{165,166}).



C(1) trans, C(3) cis



C(1) cis, C(3) trans

In der Tat beträgt die geminale Kopplung zu den Vinylmethylkohlenstoffen C(3) in 6a, 6d und 6f zwischen 25,0 und 27,8 Hz, was deutlich größer als in vergleichbaren Systemen ist. So betragen die entsprechenden Kopplungskonstanten bei den beiden Isomeren des 1-Phenyl-2,5-dimethyl-1-phospholens(2) nur 19,2 bzw. 17,6 Hz, beim 1,2-Dimethyl-1-phosphol 22 Hz¹⁶⁷).

Eine geminale Kopplung zu dem Vinylkohlenstoff C(1) ist bei 6a, 6d, 6f und 7a nicht zu beobachten, bedingt durch die Signalbrei-

te (hervorgerufen durch das benachbarte Bor). Das Tieftemperaturspektrum (-76°C) von 6d zeigt jedoch für C(1) ein scharfes, nicht aufgespaltenes Signal (${}^2J_{31\text{P}13\text{C}(1)} < 2 \text{ Hz}$), was darauf hinweist, daß die Kopplung nicht durch die Signalform verdeckt wird, sondern tatsächlich von nur sehr geringer Größe sein kann. Zum Vergleich beträgt sie im Phenyldivinylphosphin $23,16 \text{ Hz}^{158}$, in verschiedenen substituierten Phospholen $4-8,2 \text{ Hz}^{158,167}$, im 1-Phenyl-1-phospholen(2) $1,87 \text{ Hz}^{158}$ und im 1,3-Dimethyl-1-phospholen(2) weniger als 5 Hz .

Die Werte der geminalen Kopplungskonstanten ${}^2J_{31\text{P}13\text{C}(1)}$ bzw. ${}^2J_{31\text{P}13\text{C}(3)}$ weisen also darauf hin, daß in den 1-Bora-4-³phosphacyclohexadienen(2,5) die Vinylkohlenstoffe C(1) trans zum freien Elektronenpaar des Phosphors angeordnet sind, die Vinylmethylkohlenstoffe C(3) (soweit vorhanden) cis.

Die Kopplungskonstanten ${}^1J_{31\text{P}13\text{C}(2)}$ liegen in 6a, 6d, 6f und 7a zwischen den entsprechenden Werten des Phenyldivinylphosphins und des 1-Phenyl-1-phosphols (${}^1J_{31\text{P}13\text{C}} = 13,91$ bzw. $5,18 \text{ Hz}^{158}$).

Die direkte Kopplung zum Phosphormethylkohlenstoff in 6f ist mit $16,2 \text{ Hz}$ deutlich geringer als in den 1-Methyl-1-phospholen ($19-20 \text{ Hz}$) und im 1,3-Dimethyl-1-phospholen(2) (25 Hz)¹⁶⁷.

Die Kopplungen zu den Phenylkohlenstoffen unterscheiden sich in 6a, 6d (bei RT) und 7a nur wenig von den entsprechenden Werten des Phenyldivinylphosphins oder Triphenylphosphins¹⁵⁸.

Bei -76°C erscheinen jedoch die ortho-Kohlenstoffe C(o) von 6d nicht mehr als Dublett (${}^2J_{31\text{P}13\text{C}(o)} = 19,85 \text{ Hz}$) wie bei RT, sondern ergeben ein breites unaufgelöstes Signal. Vermutlich ist bei dieser Temperatur die Rotation der Phenylgruppe um die P-C(4)-Bindung stark verlangsamt und liegt in der Größenordnung der Kopplungskonstante.

Beim 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4- λ^5 phosphacyclohexadien(2,5)-4-oxid 6h ist die Kopplungskonstante $^1J_{^{31}P^{13}C(4)}$ zum direkt gebundenen Phenylkohlenstoff mit 87,9 Hz kleiner als im Triphenylphosphinoxid oder Diphenylvinylphosphinoxid (103,5 bzw. 104,6 Hz¹⁵¹). Gleiches gilt für die direkte Kopplung zum Vinylkohlenstoff C(2) mit 91,0 Hz (im Diphenylvinylphosphinoxid 97,8 Hz¹⁵⁹). Auch im 4-Selenid 6j ist die Kopplung zum direkt gebundenen Phenylkohlenstoff C(4) mit 58,1 Hz geringer als im Triphenylphosphinselenid (70,8 Hz¹⁵⁹). Vermutlich beruhen diese Unterschiede auf unterschiedlichen Bindungswinkeln am Phosphor. Eine Beziehung zwischen der Größe der geminalen Kopplungskonstanten $^2J_{^{31}P^{13}C}$ und der räumlichen Anordnung des betreffenden Kohlenstoffs in Bezug auf die Substituenten am Phosphor wie bei den λ^3 -Phosphinen ist bei den Phosphinoxiden (und vermutlich auch bei den noch wenig ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersuchten Seleniden) nicht zu beobachten¹⁶⁶). Auf eine Diskussion dieser Kopplungskonstanten wird daher verzichtet.

Im 1-Bora-4-arsacyclohexadien(2,5) 9f (siehe Tab.8, S.65) sind beide Vinylkohlenstoffe wesentlich schlechter abgeschirmt als im 1-Methyl-1-arsacyclohexadien(2,5) ($\delta^{13}C$ 128,2 bzw. 124,2 ppm, keine Zuordnung getroffen¹³⁹). Die wesentlich größere Tieffeldverschiebung des C(2)-NMR-Signals weist wiederum auf eine Einbeziehung des Bors in das Vinylsystem hin. Im 1-Bora-4-arsacyclohexen(2) 9f' ist C(2) noch etwas weniger abgeschirmt, vermutlich weil die Wechselwirkung des unbesetzten Bor- p_z -Orbitals hier nur mit einer Doppelbindung erfolgt und sich auf diese daher stärker auswirkt.

3.7.1.3 ^1H -NMR-Spektren

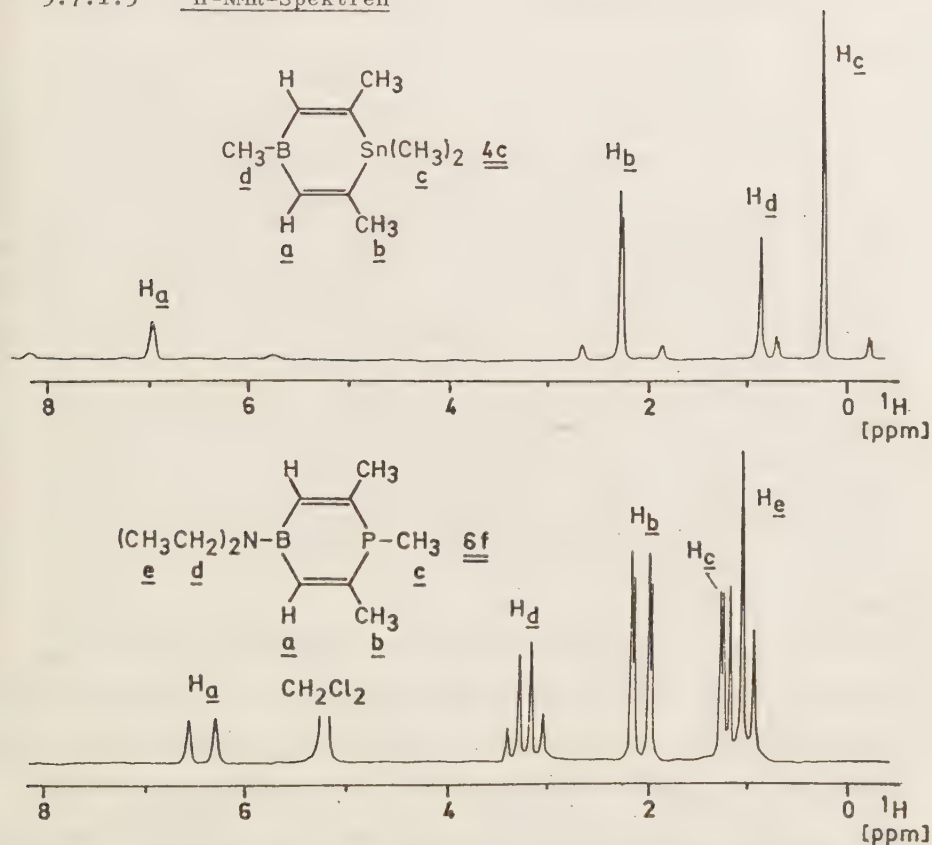


Abb. 3 ^1H -NMR-Spektren des 1,3,4,4,5-Pentamethyl-1-bora-4-stannacyclohexadiens(2,5) **4c** und des 1-Diethylamino-3,4,5-trimethyl-1-bora-4-phosphacyclohexadiens(2,5) **6f**

Die chemischen Verschiebungen der Vinyl- und Vinylmethylprotonen der 1-Bora-4-heterocyclohexadiene(2,5) müssen die auf die $\delta^{11}\text{B-}$ und $\delta^{13}\text{C-}$ Werte gegründeten Aussagen über die Einbeziehung des Bor- p_z -Orbitals in das Vinyl- π -System stützen; Aussagen zu den möglichen Konstitutionen und Konformationen dieser Verbindungen sollten die Kopplungskonstanten $J_{119\text{Sn}^1\text{H}}$ und $J_{31\text{P}^1\text{H}}$ er-

möglichen. Diese Aspekte liegen der folgenden Diskussion zugrunde.

In der Reihe der 1-Bora-4-stannacyclohexadiene(2,5) (siehe Tab.3, S.57) fällt auf, daß die Signale der Vinylprotonen H_a bei den in 3,5-Stellung unsubstituierten Derivaten 5a und 5b bezogen auf die 3,5-dimethylierten Heterocyclen 4a und 4b um 0,71 bzw. 0,54 ppm zu tiefem Feld verschoben sind. Derartige Verschiebungen treten auch bei anderen vergleichbaren Ringsystemen auf. Die Tieffeldverschiebung der β -ständigen Vinylprotonen beim 1,1-Di-n-butyl-1-stannacyclohexadien(2,5) gegenüber dem 2,5-Dimethyl-Derivat beträgt 0,49 ppm⁸⁷⁾; auch bei den 1,4-Dithia-, 1-Thia-4-selena- und 1-Thia-4-telluracyclohexadienen(2,5)⁴⁵⁾ sowie den 1-Thia-4-phospha- bzw. -4-arsacyclohexadienen(2,5)⁴⁶⁾ ist dieser Trend zu erkennen.

Das Vinylproton H_b ist im 1-Diethylamino-Derivat 5a besser abgeschirmt als im 1-Methoxy-Derivat 5b, was mit einer stärkeren Einbeziehung des Bors in das Vinyl- π -System bei 5b im Einklang steht. Bei den 3,5-dimethylierten Borastannacyclohexadienen 4a-4d steht die zunehmende Tieffeldverschiebung der Vinylmethylprotonen H_b in Übereinstimmung mit der Änderung der $\delta^{13}C(2)$ -Werte und entspricht zunehmender Einbeziehung des Bors in das Vinyl- π -System. Die chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen H_a lassen sich (in Analogie zu den $\delta^{13}C$ -Werten der α -Vinylkohlenstoffe C(1) mit induktiven Einflüssen des exocyclischen Liganden und dessen π -Rückbindung zum Bor erklären.

Die Kopplungskonstanten $^3J_{H_a H_b}$ liegen bei 5a und 5b mit 17,5 Hz im Rahmen des aufgrund der Elektronegativitäten der Heteroelemente Erwarteten; im 1-Phenyl-4,4-dimethyl-1-bora-4-silacyclohexa-

dien(2,5) beträgt sie 17,0 Hz⁵⁰). Die Kopplungskonstanten $^3J_{119\text{SnH}^a}$ besitzen in 4a-4d fast den gleichen Wert und sind auch bei aden in 3,5-Stellung unsubstituierten Derivaten 5a und 5b nur geringfügig erhöht. In der Reihe 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-distanna-¹⁶³), -1-stanna-4-sila-⁵⁰) und -1-stanna-cyclohexadien(2,5)⁵⁰) nimmt die entsprechende Kopplungskonstante von 175 Hz über 163 Hz auf 127 Hz ab⁶⁹), was z.T. mit der zunehmenden Elektronegativität des Elements in 4-Stellung, hauptsächlich aber mit der zunehmenden Verzerrung des Rings und eventuell damit einhergehenden Abweichungen der Sn-C-C-H-Einheit von der Ebene erklärt werden kann. Die Größe der Kopplungskonstante $^3J_{119\text{SnH}^a}$ (146-153 Hz) weist demnach auf eine Verzerrung des Borastannacyclohexadiengerüsts hin*.

Bei den 1-Bora-4-phosphacyclohexadienen(2,5) (siehe Tab.4, S. 58) zeigen die 3,5-Dimethyl-Derivate 6 einfache Spektren, während bei den in 3,5-Stellung unsubstituierten Verbindungen 7 die Vinylprotonen H_a und H_b ein ABX-System bilden, das beim 4-Phenyl-Derivat 7a teilweise von den Signalen der Phenylprotonen überlagert wird. Die Bestimmung von δH_a , δH_b , $^3J_{H_aH_b}$, $^3J_{^31\text{P}H_a}$ und $^2J_{^31\text{P}H_b}$ war nur bei einem 200 MHz-Spektrum des 4-Methyl-Derivats 7f möglich (siehe Abb.4).

* Von Interesse wäre auch hier der Vergleich mit entsprechenden Kopplungskonstanten nichtcyclischer Vinylstannane. Bekannt ist jedoch auch hier lediglich der Wert für Tetravinylstannan ($^3J_{119\text{SnH}_{\text{trans}}} = 183,1 \text{ Hz}^{168}$). Auch dieser Wert dürfte vor allem den elektronischen Einfluß der vier Vinylgruppen wiedergeben, so daß ein Vergleich nicht sinnvoll erscheint.

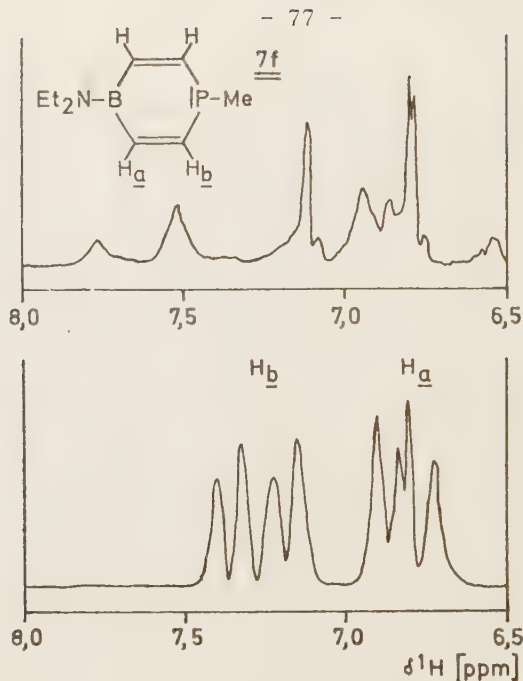


Abb. 4: Vinylbereich des ^1H -NMR-Spektrums von 7f, aufgenommen mit einem 60 MHz- (oben) und einem 200 MHz-Spektrometer (Bruker WP 200)

Auch bei 7f sind die Vinylprotonen H_a gegenüber dem 3,5-Dimethyl-Derivat 6f zu tiefem Feld verschoben. Die chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen H_a der Boraphosphacyclohexadiene 6a, 6b und 6d entsprechen jeweils denen der vergleichbaren Borastannacyclohexadiene 4a, 4b und 4d, während die Vinylmethylprotonen H_b bei etwas höherem Feld erscheinen. Bei dem 4-Methyl- und dem 4-Ethyl-Derivat 6f und 6g sind die Vinylmethylprotonen H_b bezogen auf das 4-Phenyl-Derivat 6a um etwa 0,2 ppm zu tiefem Feld verschoben. Die chemischen Verschiebungen der Phosphormethylprotonen H_c liegen bei 6f und 7f mit 1,28 ppm zwischen den Werten des Dimethylvinylphosphins ($\delta^1\text{H}$ 0,95 ppm¹⁶⁹⁾) und 1-Methyl-1-phosphols

($\delta^1\text{H}$ 1,38 ppm¹⁷⁰). Die ^1H -NMR-Spektren des 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4- λ^5 phosphacyclohexadien(2,5)-4-oxids 6h, -4-sulfids 6i und 4-selenids 6j zeigen deutlich das Vorliegen zweier Isomere an (in CDCl_3 im Verhältnis 3:1 bei 6h, 5:1 bei 6i und 6j, in CH_2Cl_2 im Verhältnis 3:1 bei 6h und 6i, 2:1 bei 6j).

Die Vinylprotonen H_a der "Hauptisomeren" von 6h-6j sind bezogen auf 6a um etwa 0,25 ppm zu tieferem Feld verschoben, während die der zweiten Isomeren nicht verschoben sind. Die Vinylmethylprotonen H_b liegen bei tieferem Feld, wobei die der "Hauptisomeren" die größere Verschiebung erfahren. Die N-Methylenprotonen H_d der "Hauptisomeren" beobachtet man bei etwas tieferem Feld relativ zu 6a, die der zweiten Isomeren um 0,3-0,4 ppm bei höherem Feld.

Die Kopplungskonstante $^3J_{\text{H}_a\text{H}_b}$ ist in 7f mit 14,75 Hz geringer als in den Borastannacyclohexadienen 5a und 5b mit 17,5 Hz, was mit der verglichen mit dem Zinn größeren Elektronegativität des Phosphors in Einklang steht.

Von größerer Bedeutung sind die Kopplungskonstanten $^2J_{31\text{PH}_b}$ (in 7f) und $^3J_{31\text{PH}_b}$ (in 6a, 6b, 6d, 6f und 6g). Sowohl die geminalen¹⁷¹ als PH_b auch die vicinalen¹⁷² Kopplungen sollten groß sein, wenn die Vinylprotonen H_b bzw. die Vinylmethylgruppen cis zum freien Elektronenpaar des Phosphors stehen, klein, wenn sie in trans-Stellung dazu angeordnet sind.

In der Tat ist $^2J_{31\text{PH}_b}$ in 7f mit 39,75 Hz beachtlich groß und wird bisher lediglich vom 1-Phenyl-3-methyl-1-phospholen(2)¹⁷³ mit 42 Hz übertroffen. Im trans-1-t-Butyl-3,5-dimethyl-4-phenyl-1,4-diphospha- bzw. -1-phospha-4-arsacyclohexadien(2,5) erreichen die entsprechenden Kopplungskonstanten mit 38 Hz annähernd

diesen Betrag, während sie in den cis-Isomeren nur 28 Hz betragen⁸⁸⁾. Im 1-t-Butyl-4,4-di-n-butyl-1-phospha-4-stannacyclohexadien(2,5) beträgt $^2J_{31\text{PH}}^{\text{vinyl}}$ 30,8 Hz⁴⁹⁾, im 4-Phenyl-1-thia-4-phosphacyclohexadien(2,5)^{vinyl} dagegen nur 13,8 Hz⁴⁶⁾. Auch $^3J_{31\text{PH}_b}$ ist in 6a, 6b, 6d, 6f und 6g mit 10-12 Hz groß. Im cis-1-t-Butyl-3,5-dimethyl-4-phenyl-1,4-diphosphacyclohexadien(2,5) beträgt die entsprechende Kopplungskonstante 9 Hz⁸⁸⁾, im 3,5-Dimethyl-4-phenyl-1-thia-4-phosphacyclohexadien(2,5) 10 Hz⁴⁶⁾. Die Kopplungskonstanten $^2J_{31\text{PH}_b}$ bzw. $^3J_{31\text{PH}_b}$ weisen also darauf hin, daß die Vinylprotonen H_a (bei 7f) bzw. die Vinylmethylgruppen (bei 6a, 6b, 6d, 6f und 6g) cis zum freien Elektronenpaar des Phosphors stehen. Die vicinale Kopplung zu den Vinylprotonen H_a beträgt in 7f 18,75 Hz, in den 3,5-dimethylierten Derivaten 6a, 6b, 6d, 6f und 6g ist sie mit 15,5 bis 16,5 Hz etwas geringer. Entsprechende Daten der 4-Phenyl-1-thia-4-phosphacyclohexadiene (2,5) sind viel kleiner, aber auch hier im 3,5-Dimethyl-Derivat mit 5,8 Hz etwas geringer als im unsubstituierten mit 7,8 Hz⁴⁶⁾. Im 1-t-Butyl-4,4-di-n-butyl-1-phospha-4-stannacyclohexadien(2,5)⁴⁹⁾ ist sie mit 21,1 Hz noch größer als in 7f, während sie im cis- und trans-1-t-Butyl-3,5-dimethyl-4-phenyl-1,4-diphosphacyclohexadien(2,5) 14 bzw. 15 Hz beträgt⁸⁸⁾.

Zwar wurde versucht, eine Beziehung zwischen der Größe der vicinalen trans-Vinylkopplung $^3J_{31\text{PH}}$ in Vinylphosphinen und dem Winkel zwischen der Ebene der π -Bindung und dem freien Elektronenpaar des Phosphors aufzustellen¹⁷⁴⁾, doch ist diese Beziehung noch nicht voll geklärt, weshalb auf eine weitergehende Diskussion der $^3J_{31\text{PH}}$ -Werte verzichtet werden soll.

Die geminale Kopplung zu den Phosphormethylprotonen H_c ist in 6f

und 7f mit 1,8 bzw. 2,2 Hz kleiner als im Dimethylvinylphosphin ($^2J_{31\text{PH}} = 2,9 \text{ Hz}^{169}$), im 1-Methyl-1-phosphol ist jedoch keine Kopplung zu beobachten¹⁷⁰).

Im 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4- λ^5 phosphacyclohexadien(2,5)-4-oxid 6h, -sulfid 6i und selenid 6j liegen die vicinalen Kopplungskonstanten zu den Vinylprotonen H_a zwischen 39,5 und 43 Hz, die zu den Vinylmethylprotonen H_b zwischen 12 und 14 Hz, wobei sich die Kopplungskonstanten der Isomeren einer Verbindung um maximal 1,5 Hz ($^3J_{31\text{PH}^a}$) unterscheiden bzw. gleich groß sind ($^3J_{31\text{PH}^b}$). Diese Kopplungen sind mit den entsprechenden im 1-Phenyl-3,5-dimethyl-1-phosphol-1-sulfid (40 bzw. 13 Hz¹³⁰) vergleichbar. Auch im 1,2-Dimethyl- und 1-Phenyl-2-methyl-1-phospholen(2)-1-oxid¹⁷³ liegt die Kopplung zum trans-Vinylproton mit 40 bzw. 41 Hz in der gleichen Größenordnung wie in 6h-6j, während die zu den Vinylmethylprotonen mit 11,0 bzw. 11,5 Hz etwas geringer ist.

Die Gemische der 1-Bora-4-arsa-cyclohexadiene(2,5) 9a bzw. 9f und der 1-Bora-4-arsacyclohexene(2) 9a' bzw. 9f' (siehe Tab.5, S.61) liefern unübersichtliche ^1H -NMR-Spektren. Die Vinylprotonen H_a und H_b in 9f sind gegenüber den Vinylprotonen im 1-Methyl-1-arsacyclohexadien(2,5) ($\delta^1\text{H}$ 6,1 ppm¹³⁹) stark zu tiefem Feld verschoben; die geringe Hochfeldverschiebung von δH_a und δH_b im 200 MHz-NMR-Spektrum gegenüber dem 60 MHz-NMR-Spektrum beruht vermutlich darauf, daß das 200 MHz-Spektrum einer sehr verdünnten Lösung aufgenommen wurde.

Die vicinalen Kopplungen $^3J_{H_a H_b}$ sind in 9f und 9f' gleich groß und mit 14,4 Hz etwas geringer als im Boraphosphacyclohexadien 7f mit 14,75 Hz.

3.7.1.4 ^{119}Sn -NMR-Spektren

Das Zinn ist in den 1-Bora-4-stannacyclohexadienen(2,5) (siehe Tab.3, S.57) im Gegensatz zu verschiedenen 1,1-Dimethyl-1-stannacyclopentadienen^{175,176,177)} wesentlich besser abgeschirmt als im Dimethyldivinylstannan ($\delta^{119}\text{Sn}$ -79,4 ppm¹⁷⁸⁾), was im wesentlichen eine Folge der veränderten Bindungswinkel am Zinn sein dürfte. So weist auch das 1,1-Dimethyl-1-stannacyclohexan gegenüber dem Dimethyldiethylstannan eine Hochfeldverschiebung auf ($\Delta^{119}\text{Sn}$ 49 ppm)¹⁷⁹⁾.

In der Reihe der 3,5-dimethylierten Derivate ist das Zinn am besten abgeschirmt im 1-Methyl- und 1-t-Butyl-Derivat 4c und 4d, bei denen die Resultate der ^{13}C -NMR-Untersuchungen auf eine starke Einbeziehung des Bors in das Doppelbindungs- π -System hindeuten, am schlechtesten im 1,2,6-Triethyl- und 1,2,6-Tri-i-propyl-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) ($\delta^{119}\text{Sn}$ -136,5 bzw. -120,7 ppm¹⁵⁴⁾), bei denen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte auf eine stark reduzierte Einbeziehung hinweisen. Allerdings spielen bei den zuletzt genannten Verbindungen sicherlich auch direkte Einflüsse der zusätzlichen zum Zinn β -ständigen Alkylgruppen eine Rolle. Das am Sn-Atom am besten abgeschirmte Borastannacyclohexadien ist jedoch das in 3,5-Stellung unsubstituierte 1-Diethyl-amino-Derivat 5a, das gegenüber dem 3,5-Dimethyl-Derivat eine Hochfeldverschiebung von 17 ppm aufweist*. In allen Borastannacyclohexadienen ist das Zinn jedoch nicht so gut abgeschirmt wie im 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-distanna-¹⁶³⁾, -1-stanna-4-sila-⁵⁰⁾ und -1-stannacyclohexadien(2,5)⁵⁰⁾ ($\delta^{119}\text{Sn}$ -177,5 ppm, -166,2 ppm,

* In dieser Verbindung erreicht $\delta^{119}\text{Sn}$ fast den Wert des Tetravinylstannans ($\delta^{119}\text{Sn}$ -165,1 ppm¹⁷⁸⁾).

-161,7 ppm⁶⁹⁾).

Die Kopplungskonstante $^3J_{11B^{119}Sn}$ liegt mit ≤ 80 Hz in der erwarteten Größenordnung. So beträgt im 1,1,4,4-Tetramethyl-1-stannacyclohexadien(2,5)⁵⁰⁾ $^3J_{119Sn^{13}C}$ 88 Hz⁶⁹⁾. Ein quantitativer Vergleich dieser zwei Kopplungskonstanten erscheint jedoch nicht sinnvoll.

3.7.1.5 ^{31}P -NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen des Phosphors der 1-Bora-4- λ^3 -Phosphacyclohexadiene(2,5) (siehe Tab.4, S. 58) streuen über einen Bereich von 40 ppm. Aussagen zur Molekülstruktur lassen sich aus den $\delta^{31}P$ -Werten von Phosphor(III)-Verbindungen nur bedingt ableiten, da die chemischen Verschiebungen in komplexer Weise von Parametern wie Bindungswinkeln, Elektronegativitäten der Liganden und Symmetrie des Moleküls abhängen¹⁸⁰⁾. In der Reihe der tertiären Phosphine leisten die organischen Reste im allgemeinen additive Beiträge zu den chemischen Verschiebungen^{181,182)}. Diese additiven Parameter können jedoch bei den Boraphosphacyclohexadienen nur mit Einschränkungen angewandt werden. So sollte der Ersatz eines Phenylrests durch eine Methylgruppe zu einer Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals von 18 ppm führen, was bei 6a und 6f bzw. 7a und 7f in etwa zutrifft. Die Tieffeldverschiebung des Phosphors im 4-Ethyl-Derivat 6g gegenüber dem 4-Methyl-Derivat ist jedoch mit 20,6 ppm wesentlich größer als aufgrund dieser empirischen Daten zu erwarten (14 ppm).

Die Reihe 6a, 6b und 6d zeigt, daß mit zunehmender Einbeziehung des Bors in das Vinyl- π -System eine Tieffeldverschiebung des $\delta^{31}P$ -Werts einhergeht.

Beim Übergang von 6a in das P-Oxid 6h ist die Tieffeldverschiebung des Phosphorsignals mit 24,8 ppm wesentlich geringer als beim Übergang vom Diphenylvinylphosphin ($\delta^{31}\text{P}$ -11,7 ppm¹⁸²) oder Triphenylphosphin ($\delta^{31}\text{P}$ -8 ppm¹⁸¹) in das entsprechende P-Oxid ($\delta^{31}\text{P}$ = 22,4 bzw. 29,3 ppm¹⁵⁹). Auch beim P-Sulfid 6i und P-Selenid 6j ist die Tieffeldverschiebung von $\delta^{31}\text{P}$ bezogen auf 6a mit 37,1 bzw. 27,8 ppm geringer als beim Übergang vom Triphenylphosphin in das Sulfid und Selenid¹⁵⁹) ($\Delta^{31}\text{P}$ 51,2 bzw. 43,8 ppm). Von vergleichbarer Größe wie bei 6j ist dagegen die Tieffeldverschiebung des $\delta^{31}\text{P}$ -Werts beim Übergang vom 1-Phenyl-3,4-dimethylphosphol¹⁸³) in das 1-Selenid¹⁸⁴) ($\Delta^{31}\text{P}$ 31 ppm). Die Kopplungskonstante $^1J_{77\text{Se}^{31}\text{P}}$ ist in 6j mit 700 Hz kleiner als im Triphenylphosphinselenid mit 732,4 Hz¹⁵⁹).

3.7.1.6 Strukturelle Folgerungen

Während die Struktur des Tricarbonyl(1-phenyl-4,4-dimethyl-1-bora-4-silacyclohexadien(2,5))eisens (siehe Abb.5) röntgenographisch bestimmt wurde⁵⁰), ist noch keine Röntgenstrukturanalyse eines freien 1-Bora-4-heterocyclohexadiens(2,5) bekannt. Die Struktur des komplexgebundenen Borasilacyclohexadiens erlaubt nur bedingt Aussagen über die Geometrie des Ringgerästs im freien Liganden, da gerade die elektronischen Verhältnisse der Divinylbor-Einheit bei der Komplexbildung starken Veränderungen unterliegen.

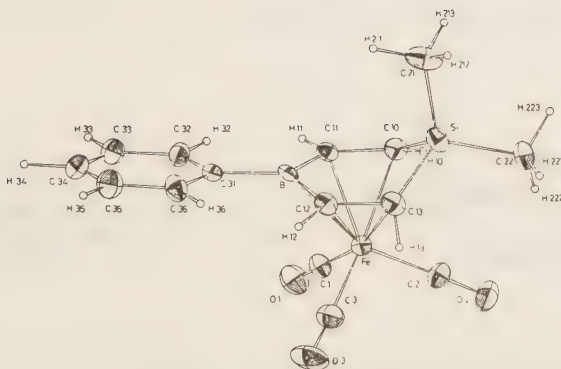


Abb.5: Molekülstruktur des Tricarbonyl(1-phenyl-4,4-dimethyl-1-bora-4-silacyclohexadien(2,5))eisen⁵⁰⁾

Im folgenden werden die strukturellen Folgerungen aus den NMR-spektroskopischen Daten der in dieser Arbeit untersuchten 1-Bora-4-heterocyclohexadiene gezogen.

Bei den 1-Bora-4-stannacyclohexadienen(2,5) belegen die ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten, daß zumindest beim 1-Methyl- und 1-t-Butyl-Derivat $\underline{4c}$ und $\underline{4d}$ das Bor in das π -System der Doppelbindungen mit einbezogen ist. Andererseits weist die noch bessere Abschirmung des Bors im 1-Methyl-1-boracyclohexadien(2,5)⁶⁾ darauf hin, daß die Einbeziehung des Bor- p_z -Orbitals in das π -System der cis-Vinylengruppierungen auch in den 1-Alkyl-1-bora-4-stanna-cyclohexadienen(2,5) $\underline{4c}$ und $\underline{4d}$ noch nicht optimal ist, was auf ein nicht planares Ringgerüst hindeutet. Eine Struktur nach Abb.6a mit aus der BC_4 -Ebene herausgeklapptem Zinn scheidet jedoch wahrscheinlich aus, da dann in den ^1H -NMR-Spektren zwei Signale für die Zinnmethylgruppen auftreten müßten, was bei $\underline{4d}$ auch nicht bei -100°C zu beobachten ist.

In Einklang mit den ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten stünde jedoch ein verdrilltes Ringgerüst (Abb. 6b).

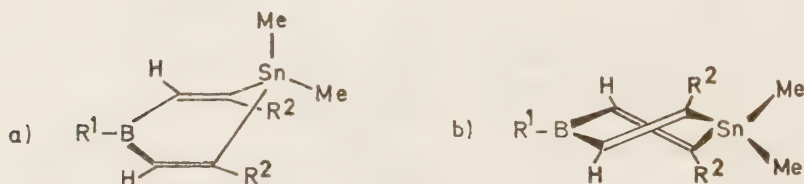


Abb.6: Nichtplanare Strukturen der 1-Bora-4-stannacyclohexadiene(2,5)

Bei den 1-Bora-4- λ^3 phosphacyclohexadienen(2,5) zeigen die ^{13}C - und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten, daß das freie Elektronenpaar des Phosphors nicht in das Doppelbindungssystem einbezogen wird, sondern daß wie in den Borastannacyclohexadienen lediglich eine Wechselwirkung zwischen dem p_z -Orbital des Bors und den Vinyl-einheiten stattfindet, die aber im 1-t-Butyl-Derivat 6d nicht zu einer so starken Abschirmung des Bors im ^{11}B -NMR-Spektrum führt wie im 1-Methyl-1-boracyclohexadien(2,5)⁶⁾. Auch bei den Bora-phosphacyclohexadienen läßt sich das mit einer Abweichung des Ringgerüsts von der Planarität erklären, das aber anders als bei den Borastannacyclohexadienen nicht in verdrillter Form vorliegen kann. Infolge der pyramidalen Konfiguration des Phosphors wären dann die Vinylprotonen H_a , die Vinylmethylprotonen H_b sowie die Vinylkohlenstoffe C(2) bzw. die Vinylmethylkohlenstoffe C(3) nicht mehr chemisch äquivalent und müßten in je zwei Signale aufspalten, wofür die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren jedoch keinen Hinweis liefern.

In Einklang mit diesen Spektren steht jedoch eine Konstitution, in der der Phosphor aus der BC_4 -Ebene herausgeklappt ist (Abb.7).

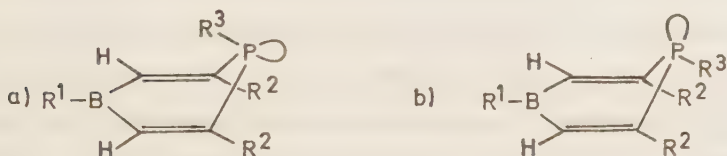


Abb.7: Wahrscheinliche Konfigurationen der 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5)

Die Beträge der Kopplungskonstanten $^2J_{31P13C(3)}$, $^2J_{31P13C(1)}$ und $^2J_{31P1H_b}$ bzw. $^3J_{31P1H_b}$ legen, wie bereits erläutert, nahe, daß das Isomere der Abb.7a) vorliegt, in dem das freie Elektronenpaar des Phosphors cis zum Vinylproton H_b bzw. zur Vinylmethylgruppe steht.

Den Isomeren des 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5)-4-oxids 6h, -sulfids 6i und -selenids 6j könnten die beiden Strukturen in Abb.8 entsprechen.

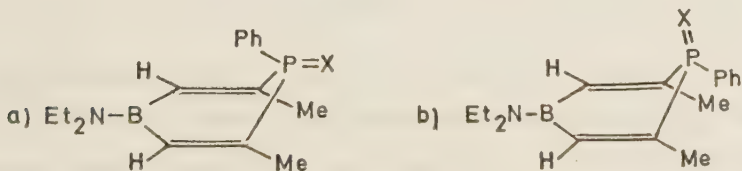


Abb.8: Strukturen der Isomeren des 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5)-4-oxids 6h, -sulfids 6i, -selenids 6j

Eine Zuordnung der Isomeren zu den möglichen Strukturen anhand der vorliegenden Daten erscheint jedoch noch nicht möglich. Die Umsetzung von tertiären Phosphinen mit Schwefel oder Wasserperoxid verläuft normalerweise unter Erhalt der Konfiguration des Phosphors¹⁸⁵⁾, was auch für die Reaktion mit Selen oder Bis-(trimethylsilyl)peroxid angenommen werden kann. Die in den Abb. 7 und 8 dargestellten Isomeren können jedoch auch ohne Änderung der Konfiguration am Phosphor ineinander übergehen, indem der Phosphor durch die BC_4 -Ebene schwingt. Zwar ergeben sich aus den bei Raumtemperatur gemessenen 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der 1-Bora-4- λ^3 phosphacyclohexadiene(2,5) keine Hinweise auf ein derartiges Verhalten, doch könnte es auch erst im Laufe der Reaktion zu einem derartigen Konformationswechsel kommen.

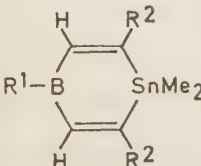
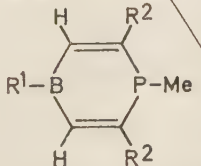
3.7.2 IR-Spektren

Bei Vinylboranen führt die Einbeziehung des unbesetzten Bor- p_z -Orbitals in das Doppelbindungs- π -System der olefinischen Gruppe zu einer Schwächung der $C=C$ -Streckschwingung. In Übereinstimmung damit wurde festgestellt, daß in Amin-Addukten des Trivinylborans, in denen das p_z -Orbital des Bors nicht mehr mit dem Vinyl- π -System in Wechselwirkung treten kann, die $C=C$ -Streckschwingungen bei höheren Wellenzahlen erscheinen als im Trivinylboran selbst¹⁸⁶⁾.

Auch in der Reihe der 1-Bora-4-stannacyclohexadiene(2,5) 4a-4d liegen die $C=C$ -Streckschwingungen des 1-Methyl-Derivats 4c und des 1-t-Butyl-Derivats 4d, bei denen der exocyclische Ligand keine π -Donorwirkung besitzt, bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als die des 1-Diethylamino- oder 1-Methoxy-Derivats 4a bzw. 4b.

(siehe Tab.9). Allerdings tragen nicht nur elektronische Effekte des exocyclischen Liganden zur Änderung der C=C-Streckschwingungen bei, sondern auch Kopplungen und das Vorliegen verschiedener Massen verursachen eine Verschiebung dieser Frequenzen. Bei den 1-Bora-4-phosphacyclohexadienen(2,5) können lediglich in den 4-Methyl-Derivaten 6f und 7f die C=C-Streckschwingungsfrequenzen zugeordnet werden. In den 4-Phenyl-Derivaten 6a, 6b, 6d, 6h-6j und 7a koinzidieren sie mit Banden der Phenylgruppe.

Tab.9 C=C-, B-N- und B-O-Streckschwingungen (in cm^{-1}) der 1-Bora-4-heterocyclohexadiene(2,5), des Trivinylborans und dessen Dimethylamin-Addukts

		R^1	R^2	$\nu_{\text{C}=\text{C}_{\text{as}}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}_{\text{sym}}}$	$\nu_{\text{B-N}}, \nu_{\text{B-O}}$
	<u>4a</u> ⁵⁸⁾	Et_2N	Me	1590	1561	1446
	<u>4b</u> ⁵⁸⁾	MeO	Me	1601	1567	1345
	<u>4c</u>	Me	Me	1571	1551	
	<u>4d</u>	$t\text{Bu}$	Me	1570	1548	
	<u>5a</u>	Et_2N	H	1556		1434
	<u>6f</u>	Et_2N	Me	1584		1446
	<u>7f</u>	Et_2N	H	1562	1546	1444
$\text{B}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$				186)	1601	
$\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{B}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$				186)	1615	

3.7.3 Massenspektren

Massenspektren geben nicht nur Auskunft über die Identität einer Verbindung, sondern auch über die Stabilität von Fragmenten. Aus der Untersuchung der Fragmentierung nahe verwandter Systeme erhält man indirekt Informationen über Substituenteneinflüsse und damit auch über Änderungen im Bindungssystem. Aus diesem Grund wurden die Massenspektren der hier synthetisierten Boracyclohexadiene untersucht.

3.7.3.1 1-Bora-4-stannacyclohexadiene(2,5)

Vorschläge zur Fragmentierung des 1-Methyl- und 1-t-Butyl-Derivats 4c und 4d sind in den Abb.9 und 10 dargestellt, wobei nur die Hauptzerfallswege berücksichtigt wurden. Zumindest ein Teil der als Ringe dargestellten Fragmente dürfte eine Polyederstruktur besitzen. Die Massenspektren des 1-Diethylamino- und 1-Methoxy-Derivats (4a und 4b) sowie des 1-Ethyl- und 1-Dimethylamino-derivats wurden bereits an anderer Stelle diskutiert⁵⁸⁾. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Borastannacyclohexadienen besitzt beim 1-t-Butyl-Derivat 4d nicht das durch Abspaltung einer CH_3 -Gruppe vom Zinnatom entstandene Ion (M-15) die größte Intensität, sondern das durch Abspaltung des t-Butylrests vom Bor entstandene (M-57). Bei den Fragmentierungen von 4c und 4d treten wie bei den anderen Borastannacyclohexadienen die von OCCOLOWITZ¹⁸⁷⁾ bei einigen Tetraorganylstannanen beobachteten gleichzeitigen Abspaltungen zweier Reste vom Zinn auf.

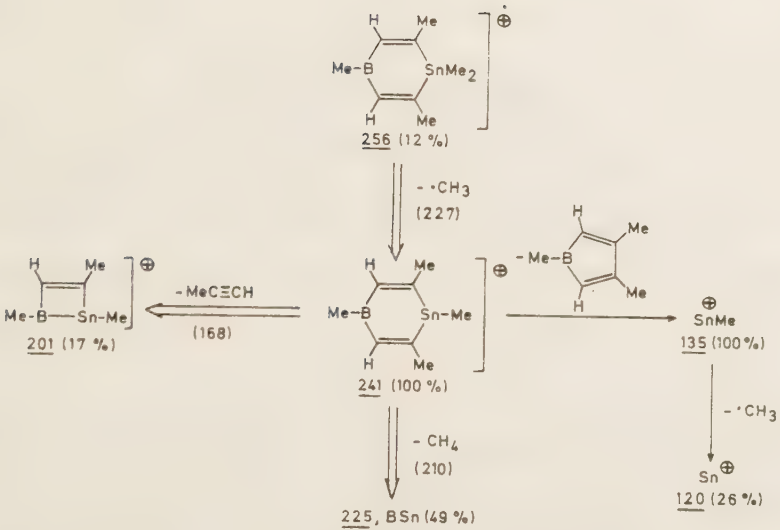


Abb.9 Fragmentierung von 4c (70 eV, isotopenbereinigt für ^{11}B und ^{120}Sn)

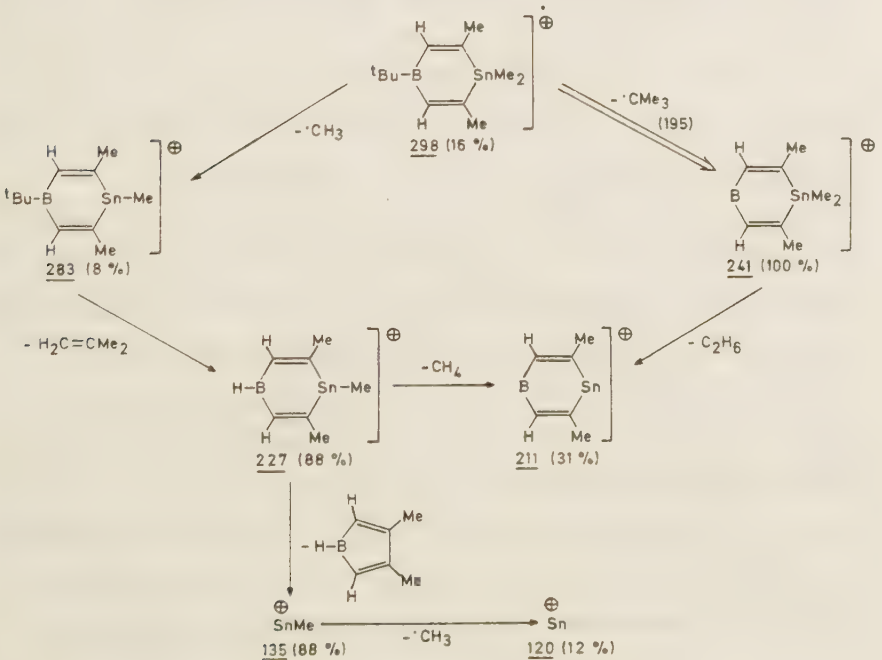


Abb.10 Fragmentierung von 4d (70 eV, isotopenbereinigt für ^{11}B und ^{120}Sn)

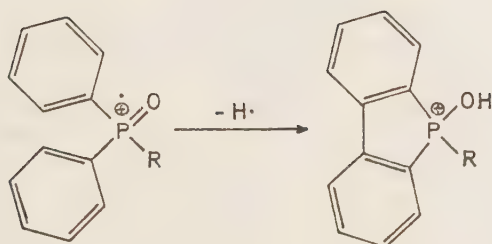
3.7.3.2 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5)

Vorschläge zur Fragmentierung der 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5) 6a, 6b, 6d, 6f, 6h-6j und 7a sind in den Abb. 11-18 dargestellt. Die Zuordnung aller beobachteten Peaks war nicht möglich, die Vorschläge sind daher auf die ersten Abbauschritte beschränkt. Zumindest ein Teil der als Ringe dargestellten Fragmente dürfte Polyederstruktur besitzen.

Bei den 1-Diethylamino-4-phenyl-Derivaten 6a und 7a tritt als charakteristisches Abbauprodukt das durch Übertragung der Phenylgruppe vom Phosphor auf das Bor entstandene Et_2NBPh^+ ($\frac{m}{e} = 160$) auf, ebenso beim 1-Methoxy-Derivat 6b MeOBPh^+ ($\frac{m}{e} = 119$), während beim 1-t-Butyl-4-phenyl- und 1-Diethylamino-4-methyl-Derivat 6d und 6f keine derartigen Umlagerungsprodukte zu finden sind. Im Gegensatz zum entsprechenden Borastannacyclohexadien 4a (wo die t-Butylgruppe aus dem Molekülion als Radikal abgespalten wird) erfolgt beim 1-t-Butylboraphosphacyclohexadien 6d Eliminierung von Isobuten aus dem Molekülion.

In der Reihe der 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4- λ^5 -phosphacyclohexadien(2,5)-4-chalkogenide zeigen das Oxid 6h und in geringerem Maße das Sulfid 6i ein (M-1)-Ion an. Diese Fragmentierung ist von einigen Arylphosphinoxiden und auch -sulfiden bekannt¹⁸⁸⁾ und wird auf eine Umlagerung zurückgeführt, die aber bei den Boraphosphacyclohexadien-Derivaten unwahrscheinlich sein dürfte (siehe nächste Seite).

Aufgrund der starken P=O-Bindung wird wie bei anderen Phosphinoxiden¹⁸⁸⁾ eine Abspaltung von Sauerstoff aus dem Molekülion von 6h nicht beobachtet. Bei Triorganylphosphinsulfiden und



-seleniden findet normalerweise Abspaltung des Chalkogens aus dem Molekül statt¹⁸⁸⁾, in den Massenspektren (70 eV) des Sulfids 6i und des Selenids 6j treten jedoch Signale bei $\frac{m}{e} = 270$ (M-HS bzw. M-HSe) auf. Eine Abspaltung von Schwefel bzw. Selen ist lediglich daran zu erkennen, daß entgegen dem berechneten Verhältnis das Signal bei $\frac{m}{e} = 271$ eine größere Intensität aufweist als das Signal bei $\frac{m}{e} = 269$. Die häufig auftretende Abspaltung eines Phenylchalkogenyl-Radikals¹⁸⁸⁾ aus dem Molekül ist bei 6h-6j nicht zu beobachten, stattdessen findet Übertragung des Chalkogens auf das Bor und Eliminierung des Diethylaminoborchalkogenids unter Bildung des 1-Phenyl-2,5-dimethyl-1-phosphol-Radikalkations ($\frac{m}{e} = 188$) statt. Eine Übertragung der Phenylgruppe auf das Bor und Bildung von Et_2NBPh^+ wie bei den Λ^3 -Derivaten 6a und 7a ist dagegen bei 6h-6j nicht festzustellen. Nur bei 6h-6j, nicht aber bei den 1-Bora-4- Λ^3 phosphacyclohexadienen(2,5) tritt Fragmentierung des Ringgerüsts unter Eliminierung von Propin auf.

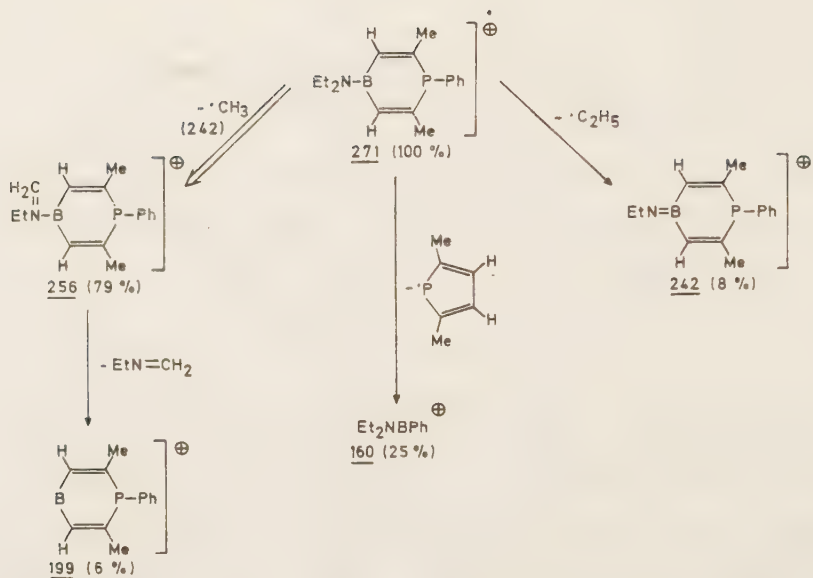


Abb.11 Fragmentierung von 6a (70 eV, isotopenbereinigt für ^{11}B)

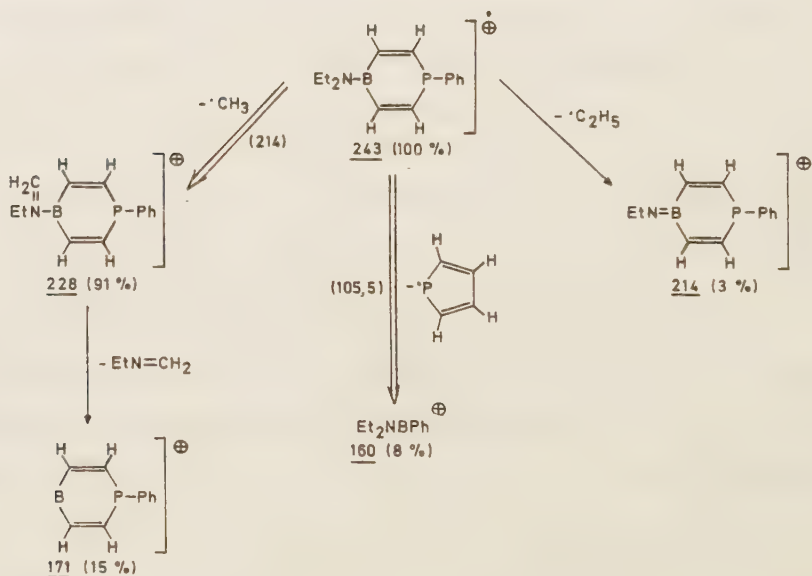


Abb.12 Fragmentierung von 7a (70 eV, isotopenbereinigt für ^{11}B)

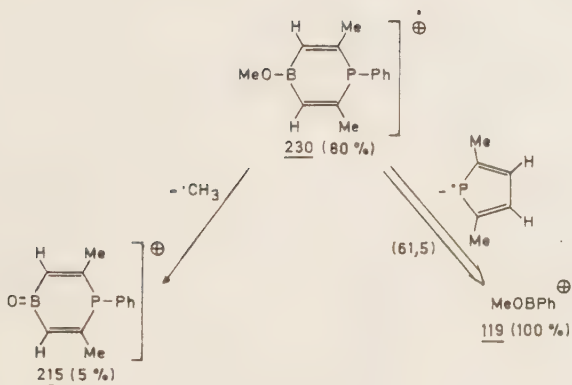


Abb.13 Fragmentierung von 6b (70 eV, isotopenbereinigt für ^{11}B)

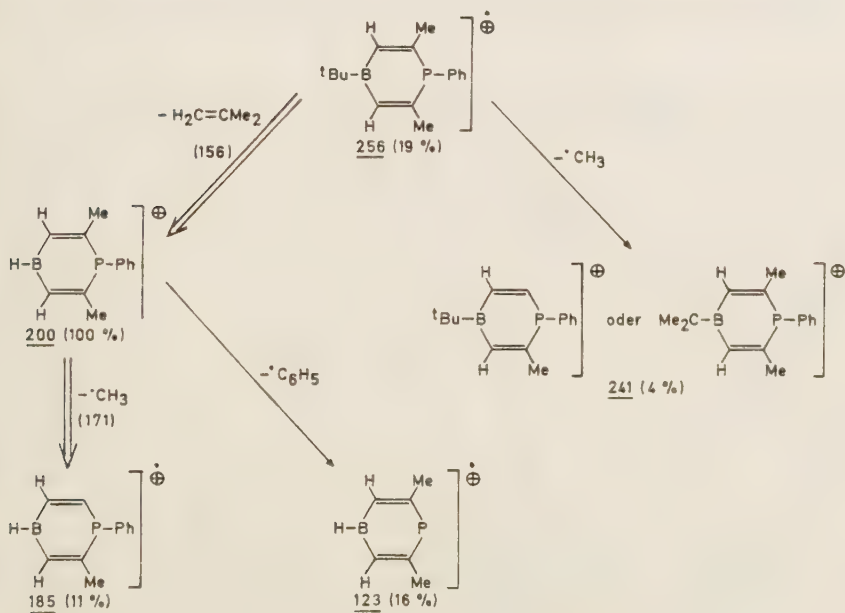


Abb.14 Fragmentierung von 6d (70 eV, isotopenbereinigt für ^{11}B)

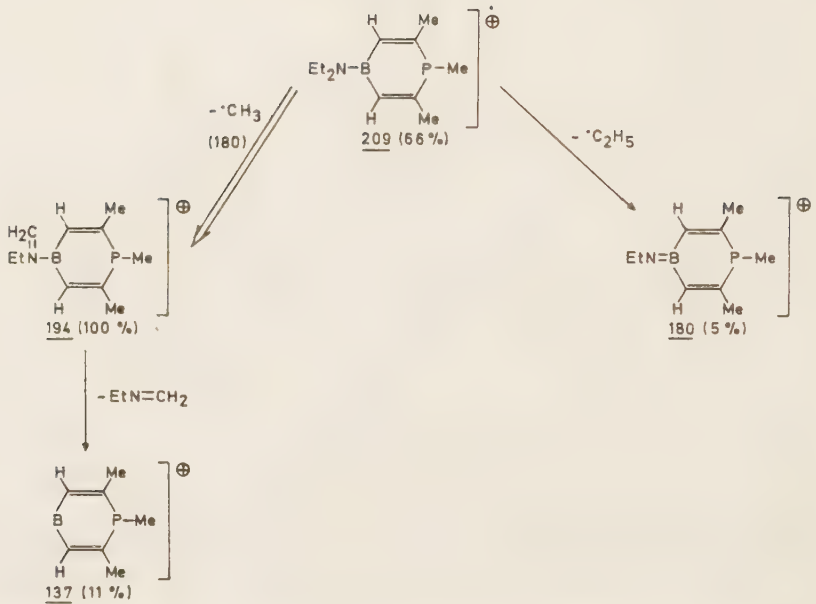


Abb.15 Fragmentierung von 6f (70 eV, isotopenbereinigt für ^{11}B)

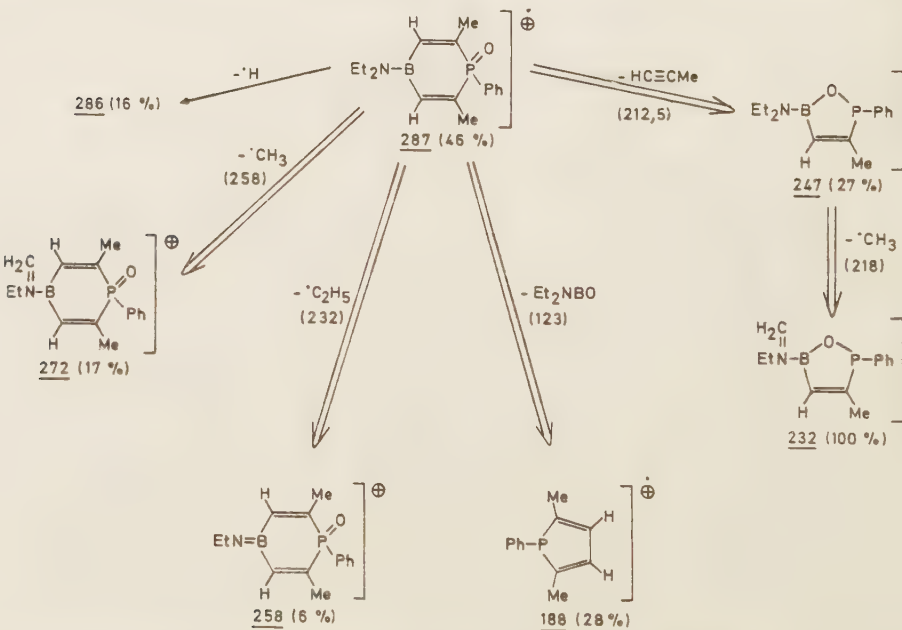


Abb.16 Fragmentierung von 6h (70 eV, isotopenbereinigt für ^{11}B)

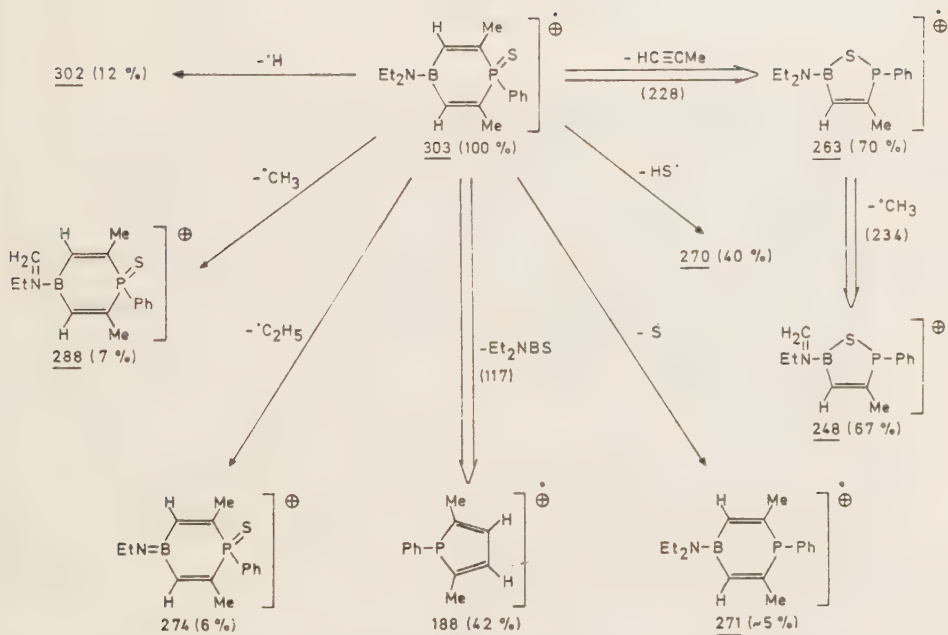


Abb.17 Fragmentierung von $\underline{6i}$ (70 eV, isotopenbereinigt für ^{11}B)

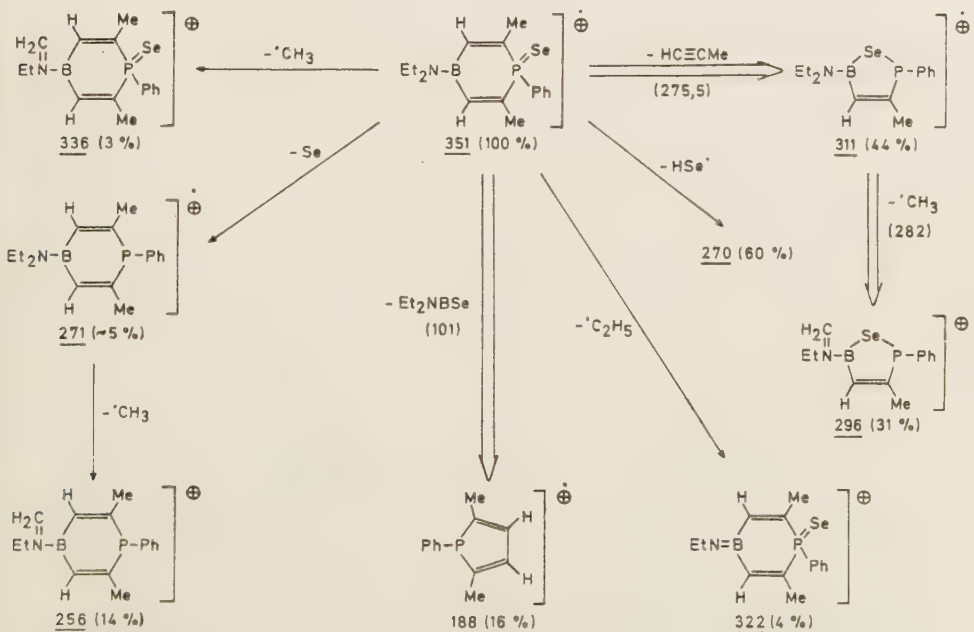
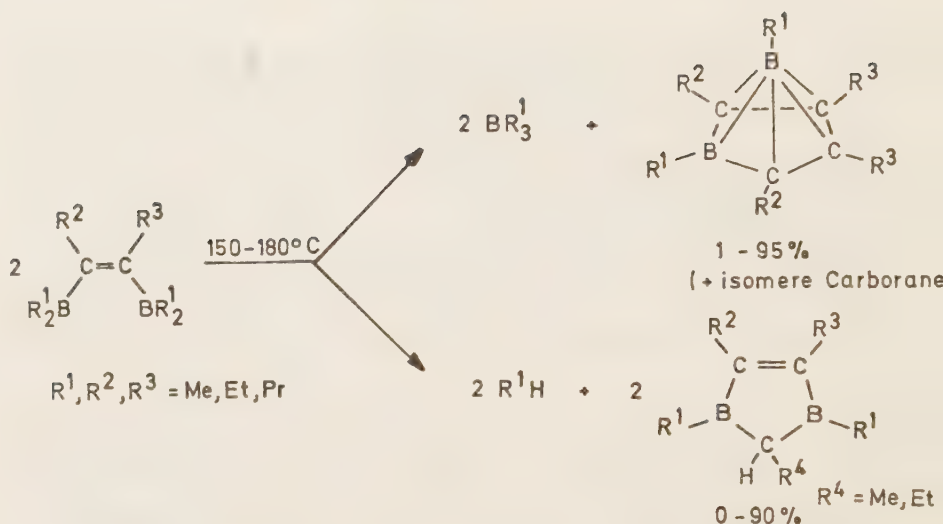


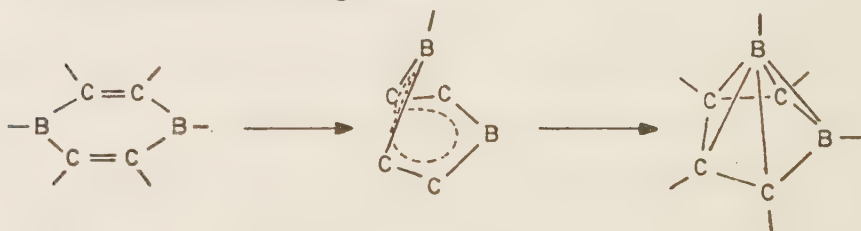
Abb.18 Fragmentierung von $\underline{6j}$ (70 eV, isotopenbereinigt für ^{11}B und ^{80}Se)

3.7.3.3 1-Bora-4-arsacyclohexadiene(2,5)

Auch das 70 eV-Massenspektrum des Gemisches von 1-Diethylamino-4-phenyl-1-bora-4-arsacyclohexadien(2,5) 9a und -cyclohexen(2) 9a' zeigt neben einer Vielzahl schwacher Signale, die nicht sicher zugeordnet werden können, mit einem Peak bei $\frac{m}{e} = 160$ die Bildung von Et_2NBPh^+ an.



Bei den mit Ethyldiboran katalysierten Reaktionen wird 1,4-Diboracyclohexadien als Zwischenprodukt postuliert, das sich durch Umhybridisierung sämtlicher Atome des Ringgerüsts (verursacht durch den Elektronenmangel an den Boratomen) in die nido-Tetracarbahexaborane umlagert¹²⁾:



Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob sich 1,4-Diboracyclohexadiene(2,5) aus 1-Bora-4-stannacyclohexadienen(2,5) und Halogenboranen darstellen lassen oder ob auch hier die Umlagerung in nido-Tetracarbahexaborane erfolgt. Im letzteren Fall sollte versucht werden, durch Substitution der Boratome des Carborans mit starken π -Donoren eine Umlagerung in die Sechsringstruktur des 1,4-Diboracyclohexadiens(2,5) zu bewirken.

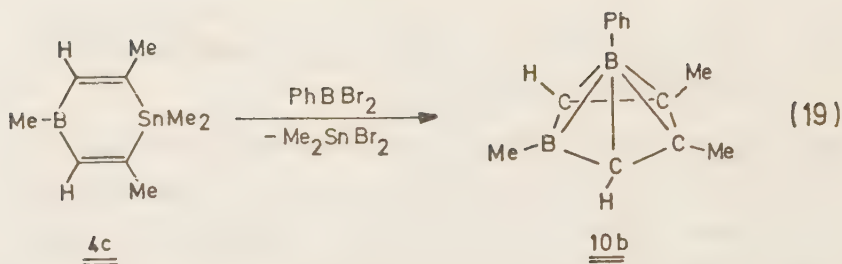
3.8.2 Reaktionen des 1,3,4,4,5-Pentamethyl-1-bora-4-stanna-
cyclohexadiens(2,5) 4c

1-Dialkylamino- und 1-Alkoxy-1-bora-4-stannacyclohexadiene(2,5) reagieren mit Halogenboranen nicht nur unter Spaltung von Sn-C-, sondern auch von B-N- bzw. B-O-Bindungen, während bei 1-Alkyl-Derivaten derartige Komplikationen nicht zu erwarten sind. Deshalb wurde der Austausch von Zinn gegen Bor zunächst am 1,3,4,4,5-Pentamethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) 4c untersucht. Bei der Auswahl der Halogenborane waren folgende Kriterien maßgebend. Einerseits sollte im Reaktionsprodukt die Sechsring- gegenüber der Polyederstruktur dann stabilisiert werden, wenn das eingesetzte Halogenboran einen Liganden mit π -Donor-Eigenschaft besitzt, andererseits sollte die Übertragung von Organylresten vom Zinn auf das Bor dann zufriedenstellend verlaufen, wenn das eingesetzte Halogenboran ausreichend lewis-acid ist⁹⁴⁾.

Deshalb wurde 4c zunächst mit den stark lewis-aciden Verbindungen Bortrichlorid und Phenylbordibromid umgesetzt^{191,153)}.

Bei der Reaktion mit Bortrichlorid konnten jedoch außer Dimethyldichlorstannan keine definierten Produkte isoliert werden, während die Umsetzung mit Phenylbordibromid nicht zum entsprechenden 1,4-Diboracyclohexadien(2,5), sondern nach (19) in etwa 32 proz. Ausbeute zum nido-1-Phenyl-3,4,6-trimethyl-2,3,4,5-tetracarbahexaboran 10b führte.

10b wurde allerdings nicht rein erhalten. Es war von einem zweiten Carboran (Anteil ca. 15%) begleitet, das im ¹H-NMR-Spektrum an einem Signal für eine apicale Bor-Methylgruppe ($\delta^1\text{H}$ -0,33ppm)

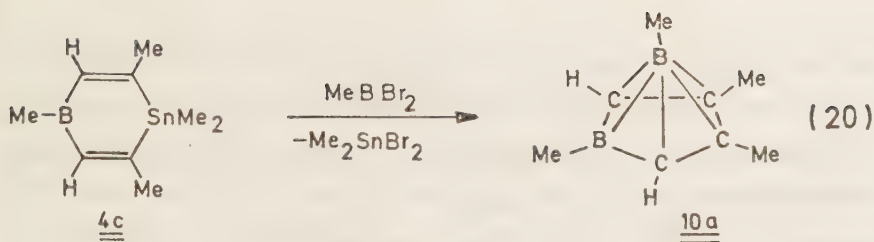


und einem zusätzlichen Signal für eine Kohlenstoff-Methylgruppe zu erkennen war. Vermutlich handelte es sich dabei um ein isomeres 1-Methyl-6-Phenyl-Carboran. Ferner war eine bromhaltige Begleitsubstanz vorhanden. Die Redestillation des Gemisches brachte nicht den erwünschten Reinigungseffekt. Der mögliche π -Anteil in der Bor-Phenyl-Bindung führt also zu keiner Stabilisierung des Sechsrings gegenüber der Polyederstruktur. Das könnte darauf zurückzuführen sein, daß die beiden Methylgruppen in 3,5-Stellung eine koplanare Einstellung der Phenylgruppe mit dem Ringgerüst des 1,4-Diboracyclohexadiens und damit die optimale π -Wechselwirkung verhindern.

Die Umsetzung von Methylbordibromid mit 4c sollte danach zu einem flüchtigen Carboran führen und somit die Trennung der Produkte erleichtern. Außerdem sollte sich diese Umsetzung besser NMR-spektroskopisch verfolgen lassen; eventuell sollte eine Zwischenstufe der Carboranbildung erkennbar sein.

Die Umsetzung von 4c mit Methylbordibromid gemäß Bruttogleichung (20) lieferte nido-1,3,4,6-Tetramethyl-2,3,4,5-tetracarbahexaboran 10a.

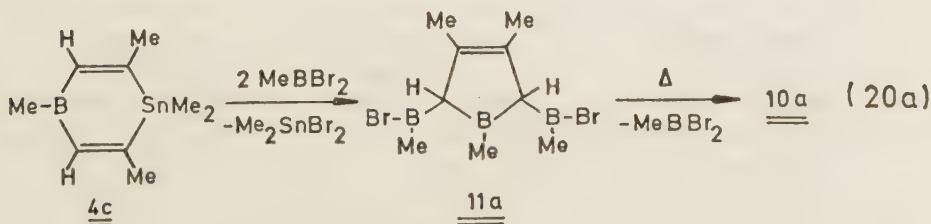
Aber auch 10a ließ sich destillativ nicht von Begleitprodukten befreien. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei zusätzliche Signale für C-CH₃-Gruppen; zudem war eine bromhaltige Verunreinigung vorhanden.



Umsetzung mit Dimethylaminotrimethylsilan führte zwar zur Entfernung bromhaltiger Verunreinigungen, es konnte jedoch auch nach dieser Behandlung kein analysenreines 10a erhalten werden.

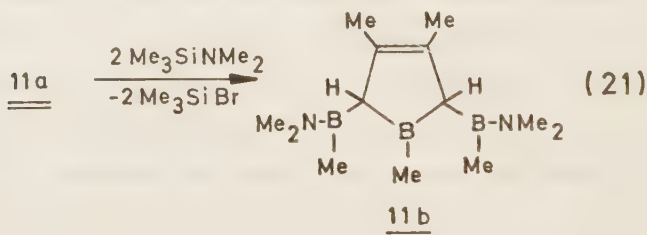
Nach der NMR-spektroskopischen Untersuchung der 1:1-Reaktion von 4c mit Methylbordibromid bleibt die Hälfte des ursprünglich eingesetzten 4c unverändert. Eine vollständige Umsetzung von 4c erfolgte nur bei Zugabe von zwei Äquivalenten Methylbordibromid. Dies spricht zunächst gegen die Bildung von 1,4-Diboracyclohexadienen(2,5) und deren Umlagerung zu nido-Tetracarbaheptaboranen¹²⁾.

¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren der eingeeengten 1:2-Reaktionslösung weisen vielmehr darauf hin, daß 1,3,4-Trimethyl-2,5-bis(methylbromoboryl)-1-boracyclopenten(3) 11a als Zwischenstufe auftritt. Es geht bei der destillativen Aufarbeitung unter Abspaltung eines Äquivalents Methylbordibromid in das Carboran 10a über.

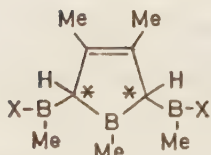


Unklar bleibt der Weg, auf dem 11a aus 4c entsteht. Wie ein Kontrollversuch zeigte*, ist die Reaktion des eventuell zuerst gebildeten Carborans 10a mit weiterem Methylbordibromid zu 11a auszuschließen.

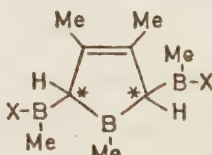
Zum Beleg der Fünfring-Struktur von 11a wurde es nach (21) in das 2,5-Bis(dimethylamino)-Derivat 11b übergeführt, das aufgrund seiner im Vergleich zu 11a viel höheren Stabilität destillativ gereinigt und durch ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie massenspektroskopisch charakterisiert werden konnte.



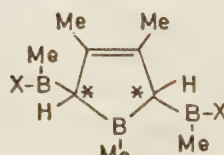
11a und 11b besitzen je zwei gleichartige asymmetrische Kohlenstoff-Atome (C^*) und können demzufolge in der meso-Form oder als Racemat anfallen.



meso



R, R



S, S

* So liegen Methylbordibromid und 10a nach 3 d bei RT in CH_2Cl_2 unverändert nebeneinander vor, wie die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren der Lösung zeigen.

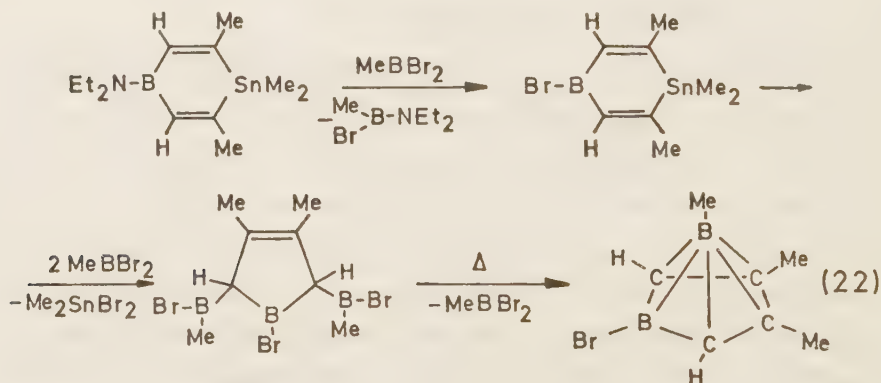
Im ^1H -NMR-Spektrum des Bis(dimethylamino)-Derivats 11b ist auch das Vorliegen eines zweiten Isomeren zu erkennen; eine Zuordnung zu den Diastereomeren ist jedoch nicht zu treffen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Dibrom-Derivats 11a konnte nur in der eingeeengten Reaktionslösung aufgenommen werden. Wegen des Vorliegens von Verunreinigungen ist keine Aussage über ein zweites Isomeres möglich.

3.8.3 Reaktionen des 1-Diethylamino-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadiens(2,5) 4a

Bei Umsetzungen des 1,3,4,4,5-Pentamethyl-1-bora-4-stannacyclohexadiens(2,5) 4c mit Methyl- und auch Phenylbordibromid wurden statt der 1,4-Diboracyclohexadiene(2,5) die vermutlich thermodynamisch stabileren nido-Tetracarbahexaborane gebildet. Es steht jedoch zu erwarten, daß durch Substitution von einem oder beiden Boratomen mit stark π -rückbindenden Liganden wie Dialkylamino-gruppen die Sechsringstruktur begünstigt wird, worauf auch die Stabilität der 1,4-Difluor-1,4-diboracyclohexadiene(2,5)¹⁴⁾ hinweist. Die direkte Synthese derartig substituierter 1,4-Diboracyclohexadiene(2,5) aus dem 1-Diethylamino-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) 4a und Diethylaminodichlorboran bzw. Methylbordibromid gelang jedoch nicht²⁰⁾, ebenso die Umsetzung von 1-Ethyl-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) mit Diethylaminodichlorboran⁶⁹⁾. Der Grund für das Mißlingen dieser Reaktionen dürfte einerseits in der zu geringen Lewis-Acidität des Diethylaminodichlorborans, andererseits in der bereits erwähnten Spaltung der B-N-Bindung von 4a durch Halogenborane liegen. Gerade durch diese letztere Reaktion sollte es je-

doch möglich sein, aus 4a zu an einem oder beiden Boratomen halogenierten nido-Tetracarbahexaboranen zu gelangen, die sich bei der Umsetzung mit einem geeigneten Aminierungsmittel (z.B. Lithiumdimethylamid) in die 1,4-Diboracyclohexadiene(2,5) umlagern sollten.

Wird 4a bei etwa 0°C in Methylbordibromid (Überschuß!) getropft, so sollte das zunächst gebildete 1-Brom-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) mit weiterem Methylbordibromid in Analogie zu (20a) zu einem Bromcarboran abreagieren.



Die NMR-spektroskopischen Daten der Reaktionslösung deuten auf die Bildung des diborylierten Bora-cyclopentens hin ($\delta^{11}\text{B}$ 76,9 ppm: Boracyclopenten; 62,9 ppm: überschüssiges Methylbordibromid; 38,4 ppm: Methyldiethylaminobromboran¹¹⁷). Die destillative Aufarbeitung lieferte neben Methyldiethylaminobromboran jedoch lediglich ein Produktgemisch, dessen Identifizierung nicht gelang. Neben anderen borhaltigen Spezies lag vermutlich ein nido-Tetracarbahexaboran vor ($\delta^{11}\text{B}$ 20,9 und -43,1 ppm).

Auch bei der analog zu (22) durchgeführten Umsetzung von 4a mit Bortrichlorid fiel kein nido-1,6-Dichlor-3,4-dimethyl-2,3,4,5-tetracarbahexaboran an. Außer Diethylaminochlorboran wurde nur eine Flüssigkeit isoliert, deren Bestandteile aber nicht zu identifizieren waren.

3.8.4 Spektroskopische Untersuchungen und strukturelle Folgerungen

3.8.4.1 nido-2,3,4,5-Tetracarbahexaborane

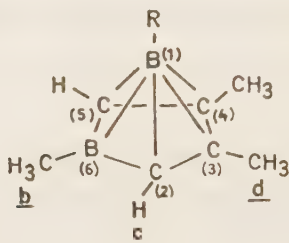
Von HOFFMANN und LIPSCOMB wurde aufgrund von theoretischen Betrachtungen für die nido-Tetracarbahexaborane bereits 1962 eine pentagonal-pyramidale Struktur vorausgesagt¹⁹²⁾, wie sie sich auch aus den WADEschen Regeln^{9,10)} ergibt. Nach WILLIAMS¹⁹³⁾ sollten die vier Kohlenstoffatome Positionen mit der Koordinationszahl vier besetzen, also Positionen in der Basis, während ein Boratom einen Platz an der Basis-, das andere an der Spitzenposition (Koordinationszahl sechs) einnehmen sollte.

Diese Annahmen stehen in Übereinstimmung mit den ¹¹B- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten verschiedener nido-Tetracarbahexaborane (11,12,13,194,195). Eine mikrowellenspektroskopische Untersuchung des Grundkörpers C₄B₂H₆ bestätigte diesen Strukturvorschlag¹⁹⁶⁾.

3.8.4.1.1 NMR-spektroskopische Daten

Die ¹H- und ¹¹B-NMR-spektroskopischen Daten der nido-Tetracarbahexaborane 10a und 10b sind in Tab.10 zusammengefaßt.

Tab. 10 ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopische Daten der nido-Tetracarbahexaborane 10a und 10b



	R	$\delta^1\text{H}$ [ppm] (in CDCl_3)				$\delta^{11}\text{B}$ [ppm] (in CH_2Cl_2)	
		H_a	H_b	H_c	H_d	B(1)	B(6)
<u>10a</u>	<u>CH_3</u> <u>a</u>	-0,45 s	0,38 s	4,00 s	1,88 s	-45,6	18,9
<u>10b</u>	<u>C_6H_5</u> <u>a</u>	7,15 m	0,45 s	4,36 s	1,97 s	-43,8	20,6

Das bei höherem Feld auftretende ^{11}B -NMR-Signal wurde dem apicalen Bor zugeordnet; es besitzt die höhere Koordinationszahl und sollte deshalb besser abgeschirmt sein. Die hier beobachteten $\delta^{11}\text{B}$ -Werte unterscheiden sich nur wenig von denen des nido-Hexamethyltetracarbahexaborans ($\delta^{11}\text{B}$ -42 bzw. +18 ppm¹⁹⁴).

Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale der Bor-Methylgruppen folgte BINGER¹³), der bei peralkylierten Derivaten die bei höherem Feld als TMS erscheinende Bor-Methylgruppe der apicalen Position zuordnete.

Nach den Untersuchungen von MILLER und GRIMES an verschiedenen C-methylierten nido-Tetracarbahexaboranen besitzen an C(2) bzw. C(5) gebundene Protonen chemische Verschiebungen von 4,03-4,62 ppm, während die an C(3) bzw. C(4) gebundenen solche von 5,17 -

5,76 ppm aufweisen¹⁹⁵). Die chemischen Verschiebungen von H_c weisen also darauf hin, daß es sich bei 10a und 10b um die entsprechenden nido-3,4-Dimethyltetracarbahexaborane und nicht um die 2,5-Dimethyl-Isomeren handelt.

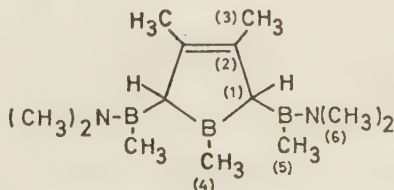
3.8.4.1.2 Massenspektroskopische Daten

Im 15 eV-Spektrum von 10a führt die Ionisierung nur zum Molekülion ($\frac{m}{e} = 132$, korrektes Isotopenmuster). Bei 70 eV beobachtet man neben dem Molekülion (100%) das methyl-ärmere Fragment (M-15) ($\frac{m}{e} = 117$, 69%), dessen Bildung aus M^+ durch ein metastabiles Ion bei $\frac{m}{e} = 103,5$ belegt ist. Eine Zuordnung der weiteren Signale erscheint zu unsicher.

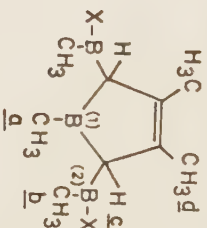
3.8.4.2 2,5-Diboryl-1-boracyclopentene(2)

3.8.4.2.1 NMR-spektroskopische Daten

Die 1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten der beiden 1-Boracyclopentene(3) 11a und 11b finden sich in Tab.11. Im ^{13}C -NMR-spektrum von 11b (in $CDCl_3$) treten Signale auf bei 1,6 ppm (C(5)), 5,5 ppm (C(4)), 14,6 ppm (C(3)), 37,7 und 37,8 ppm (C(6)), 54,3 ppm (C(1)) und 134,6 ppm (C(2)). Die Zuordnungen wurden durch 1H -off-resonance-Experimente bestätigt.



Tab. 11 ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopische Daten der Bis(boryl)boraacyclopentene 11a und 11b



	X	$\delta^1\text{H}$ (in ppm)					$\delta^{11}\text{B}$ (in ppm)	
		H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	B(1)	B(2)
<u>11a</u> ^{a)} ≡≡≡	Br	1,1		3,44 s	1,80 d ^{b)}		86,5	76,6
<u>11b</u> ^{c)}	N(CH ₃) ₂ ≡	0,71 t ^{d)} 0,64 s	0,11 s 0,06 s	2,35 s 2,06 s	1,66 d ^{d)} 1,62 d ^{f)}	2,90 s 2,76 s	89 ^{e)}	45,2

Anmerkungen: a) in CH_2Cl_2 (eingefrorene Reaktionslösung) weitere Signale im ^1H -NMR-Spektrum bei 0,78, 0,86, 0,93 und 2,25 ppm, im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 63,3 ppm (MeBr_2). Die Intensitäten der Signalgruppen im ^1H -NMR-Spektrum stehen in Einklang mit der angegebenen Konstitution.

b) $J = 1,2$ Hz

c) in CDCl_3 , in der unteren Zeile Werte für das zweite Isomere. Die Intensitäten der Signalgruppen zeigen die erwarteten Verhältnisse.

d) $J = 1,5$ Hz

e) Signal sehr breit

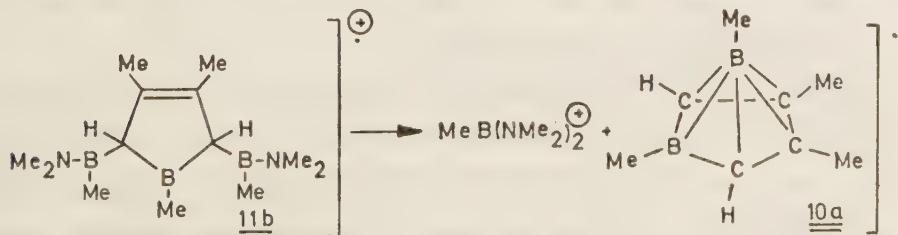
f) $J = 1$ Hz

Für die 2,5-Diboryl-1-boracyclopenten(3)-Struktur von 11a und 11b sprechen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte dieser Verbindungen, die im Bereich entsprechender dreibindiger Organoborane liegen (Trimethylboran: 86,0 ppm¹⁵²), Dimethylaminodimethylboran: 44,6 ppm¹⁵²), Dimethylbrombromid: 78,8 ppm⁹⁴). Auch das Fehlen von ^1H -NMR-Signalen im Bereich olefinischer Protonen und die Tatsache, daß im ^{13}C -NMR-Spektrum von 11b nur ein einziges Signal im Bereich olefinischer Kohlenstoffe auftritt, bestätigen die vorgeschlagene Konstitution.

3.8.4.2 Massenspektroskopische Daten

Im 15 eV-Spektrum von 11b zeigt das Molekülion ($\frac{m}{e} = 246$, 58%) das korrekte Isotopenmuster. Das intensivste Signal tritt bei $\frac{m}{e} = 114$ auf ($\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2^+$), außerdem sind (M-15)- und (M-45)-Signale zu beobachten (17 bzw. 22%).

Auch im 70 eV-Spektrum ist der Peak bei $\frac{m}{e} = 114$ (100%) der intensivste (M^+ : 29%), so daß ein (allerdings nicht durch das Auftreten metastabiler Ionen-belegter) Zerfall des Molekülions von 11b in $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2^+$ und das Radikal des Carborans 10a anzunehmen ist.



Im 70 eV-Spektrum tritt auch ein Peak bei $\frac{m}{e} = 132$ (40%) auf, der dem Kation des Carborans 10a entspricht. Signale bei $\frac{m}{e} = 231$ (29%) $\frac{m}{e} = 201$ (42%) und $\frac{m}{e} = 186$ (19%) deuten auf die Abspaltung von Methylradikalen und eventuell von Me_2NH aus dem Molekülion bzw. seinen Abbauprodukten hin. Die übrigen Signale sind nicht zweifelsfrei zuzuordnen.

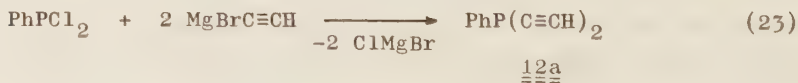
3.9 1-Hetero-4-phosphacyclohexadiene(2,5)

1-Sila-4-phosphacyclohexadiene(2,5) und 1,4-Diphosphacyclohexadiene(2,5) sollten als Vergleichssubstanzen für die spektroskopischen Untersuchungen der 1-Bora-4-phosphacyclohexadiene(2,5) dienen, die 1-Stanna-4-phosphacyclohexadiene(2,5) darüber hinaus als potentielle Ausgangsverbindungen zur Synthese anderer 1-Hetero-4-phosphacyclohexadiene(2,5). Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher auch Versuche zur Darstellung dieser Heterocyclen unternommen. Als Syntheseweg bot sich die Addition von Phenylphosphin an Dialkinylsilane, Dialkinylphosphine und Dialkynylstannane an, für die 1-Stanna-4-phosphacyclohexadiene(2,5) auch die Addition von Dimethylstannan an Dialkinylphosphine.

3.9.1 Dialkinylsilane, -stannane und -phosphine

Eingesetzt wurden die bereits beschriebenen Verbindungen Dimethyldiethynylsilan⁷⁴⁾, Dimethyldiethynylstannan¹⁷⁵⁾ und Dimethyldipropynylstannan¹⁵⁴⁾ sowie Phenyldiethynylphosphin 12a und das in der Literatur nur kurz ohne Angabe der Darstellungsmethode erwähnte Phenyldipropynylphosphin 12b¹⁹⁷⁾.

12a wurde nach (23) aus Phenyldichlorphosphin und Ethynylmagnesiumbromid⁶⁷⁾ in 42 proz. Ausbeute erhalten, wobei wie bei der Darstellung des Diethylaminodiethynylborans 2 die Lösung des Alkynylgrignards in die Lösung des Phenyldichlorphosphins getropft wurde:

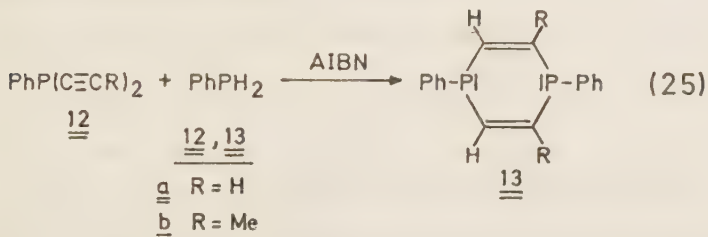


12b entstand nach (24) aus Phenyldichlorphosphin und Propinyl-lithium in 43 proz. Ausbeute:



3.9.2 1,4-Diphosphacyclohexadiene(2,5)

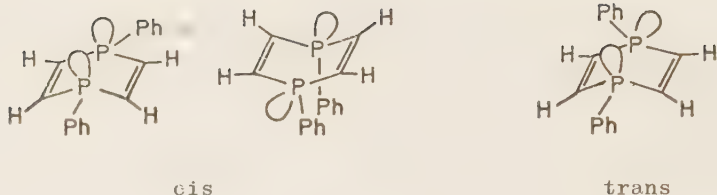
Zur Darstellung dieser Heterocyklen nach (25) diente die mit AIBN initiierte radikalische Addition von Phenylphosphin an die Phenyldialkinylphosphine:



Die Umsetzung mit 12a führte in 19 proz. Ausbeute zum 1,4-Diphenyl-1,4-diphosphacyclohexadien(2,5) 13a, das bei der Sublimation in farblosen Kristallen anfiel.

Bei der Reaktion mit 12b konnte jedoch das 3,5-Dimethyl-Derivat 13b nicht isoliert werden. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, das nicht zur Kristallisation zu bringen war und beim Versuch der Destillation nur Zersetzungsprodukte lieferte.

Das ¹H-NMR-Spektrum von 13a weist auf das Vorliegen zweier Isomere hin (etwa im Verhältnis 10:1). Vermutlich handelt es sich um die cis- und trans-Isomeren, wobei für das cis-Isomere zwei Konformationen denkbar sind:



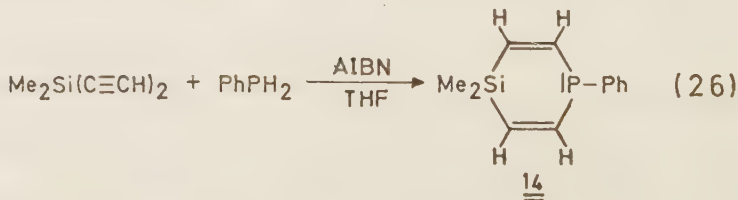
Eine Zuordnung der Signale zu den Isomeren ist nicht möglich.

MÄRKL et al.⁸⁸⁾ erhielten durch radikalisch initiierte bzw. basenkatalysierte Addition von Phenylphosphin an t-Butyldiethinyl- und t-Butyldipropinylphosphin die entsprechenden 1-t-Butyl-4-phenyl-1,4-diphosphacyclohexadiene(2,5), die ebenfalls als cis/trans-Isomere vorliegen.

3.9.3 1-Sila-4-phosphacyclohexadiene(2,5)

Die mit AIBN radikalisch initiierte Addition von Phenylphosphin an Dimethyldiethinylstannan führte nach (26) in nur 8 proz. Ausbeute zum 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-phosphacyclohexadien(2,5)

14:



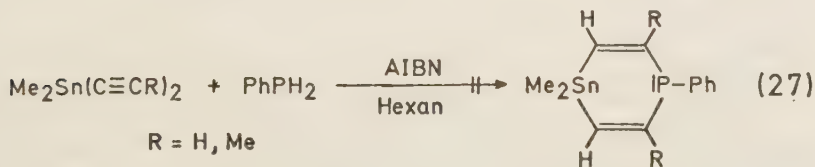
14 enthielt allerdings, wie im ³¹P-NMR-Spektrum an einem zusätzlichen Signal bei 5,9 ppm zu erkennen, etwa 10% eines Nebenprodukts, bei dem es sich vermutlich um das P-Oxid von 14 handelt.

Dimethyldiethynylsilan wurde als THF-Lösung (abkondensiert aus der Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Ethynylmagnesiumbromid) eingesetzt, da es nur schwer von THF abzutrennen ist⁷⁴⁾. Möglich ist, daß dabei mitgeschleppte Verunreinigungen für das Auftreten des Nebenprodukts und die nur geringe Ausbeute verantwortlich sind.

Vor kurzem wurde über die Darstellung von 14 in 31 proz. Ausbeute durch mit Kaliumhydroxid/[18]Crown-6 katalysierte Umsetzung von Phenylphosphin mit Dimethyldiethynylsilan in Benzol berichtet¹³⁸⁾.

3.9.4 1-Stanna-4-phosphacyclohexadiene(2,5)

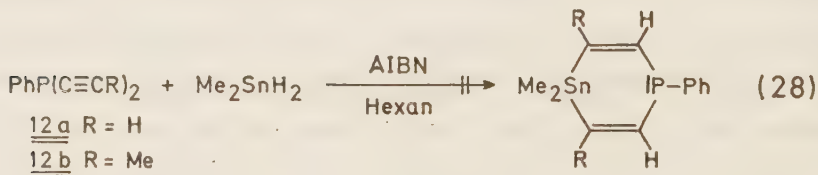
Die mit AIBN radikalisch initiierte Umsetzung von Phenylphosphin mit Dimethyldiethynyl- bzw. Dimethyldipropinylstannan führte nicht nach (27) zum 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-stanna-4-phosphacyclohexadien(2,5) bzw. dem 3,5-Dimethyl-Derivat. Es wurden (außer wenig unumgesetztem Dimethyldipropinylstannan bei der zweiten Umsetzung) keine definierten Produkte erhalten und isoliert.



Auch in anderen Fällen führten Versuche, Additionen an Vinyl- und Alkinylstannane durchzuführen, nicht zu den gewünschten Produkten. So ergab zwar die Umsetzung von Diphenylstannan mit Diphenyldiethynylsilan und -german die entsprechenden 1,4-Diheterocyclohexane, nicht aber die Umsetzung mit Diphenyldivinylstannan¹⁹⁸⁾. Auch die

radikalisch initiierte Umsetzung von Dimethyldipropinylstannan mit Dimethylstannan führte nicht zum entsprechenden 1,4-Distannacyclohexadien(2,5)⁶⁹⁾. Analog lieferten Dimethylstannan und Dimethyldiethinylstannan nur polymere Produkte, deren Crackung in die Heterocyclen allerdings unter bestimmten Bedingungen gelang; aus dem Gemisch der dabei entstandenen Verbindungen ließ sich in einem komplizierten Verfahren das 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-distannacyclohexadien(2,5) in 14 proz. Ausbeute isolieren¹⁶³⁾.

Die Darstellung des 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-stanna-4-phosphacyclohexadiens(2,5) und des entsprechenden 2,6-Dimethyl-Derivats nach (28) durch radikalisch initiierte Umsetzung von Dimethylstannan mit dem Phenyldialkynylphosphinen 12a und 12b führte zu zähen Ölen, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren und beim Versuch der Destillation lediglich Zersetzungsprodukte lieferten.



Da parallel zu den hier geschilderten Versuchen die Darstellung von 1,1-Di-n-butyl-4-t-butyl-1-stanna-4-phosphacyclohexadienen(2,5) durch radikalisch initiierte bzw. basenkatalysierte Additionen von Di-n-butylstannan an t-Butyldialkynylphosphine beschrieben wurde⁴⁹⁾, wurden die eignen Untersuchungen auf diesem Gebiet abgebrochen.

3.9.5 Spektroskopische Untersuchungen

3.9.5.1 Phenyldialkynylphosphine

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten des Phenyldiethynylphosphins 12a und des Phenyldipropinylphosphins 12b sind in Tab.12 aufgeführt.

Tab.12 ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Phenyldialkynylphosphine $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ 12a $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$ 12b

	$\delta^1\text{H}$ [ppm] (in CH_2Cl_2) ^{a)}		$\delta^{31}\text{P}$
	H_a	H_b	[ppm]
<u>12a</u>	7,28 - 7,94 (m)	3,10 s	-62,6 ^{b)}
<u>12b</u>	7,26 - 7,87 (m)	1,95 d ^{c)}	-59,7 ^{d)}

Anmerkungen: a) Die Intensitäten der Signale zeigen die erwarteten Verhältnisse.

b) in CH_2Cl_2

c) $^4\text{J}_{^{31}\text{P}^1\text{H}} = 2 \text{ Hz}$

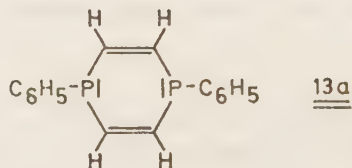
d) in Substanz

Die Kopplung des Phosphors zum Ethinylproton ist wie in 12a auch in anderen Ethinylphosphinen sehr klein (z.B. in $^t\text{BuP}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$: 1 Hz⁸⁸⁾; in $\text{Et}_2\text{PC}\equiv\text{CH}$ und $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CH}$ < 0,5 Hz⁷¹⁾). Auch $^4\text{J}_{^{31}\text{P}^1\text{H}_b}$ von 12b liegt im Bereich des Erwarteten ($^t\text{BuP}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$: 4 Hz⁸⁸⁾, $\text{Et}_2\text{PC}\equiv\text{CCH}_3$: 0,9 Hz⁷¹⁾, $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CCH}_3$: 1,7 Hz⁷¹⁾).

In den IR-Spektren liegen die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsfrequenzen von 12a und 12b bei 2040 bzw. 2190 cm^{-1} und unterscheiden sich somit nur wenig von denen des t-Butyldiethinyl- und t-Butyldipropinylphosphins (2040 bzw. 2200 cm^{-1} ⁸⁸⁾) oder des Diphenylethinyl- und

Diphenylpropinylphosphins (2030 bzw. 2190 cm^{-1} 71)).

3.9.5.2 1,4-Diphenyl-1,4-diphosphacyclohexadien(2,5)



Das ^1H -NMR-Spektrum (in CCl_4) von 13a zeigt neben dem Multipllett der Phenylprotonen bei $7,4$ ppm die Vinylprotonen als Pseudotripllett bei $6,36$ ppm (" J " = $22,3$ Hz, Intensitäten der Linien etwa $1:2:1$) sowie ein zweites Pseudotripllett mit etwa $1/10$ der Intensität bei $6,66$ ppm (" J " = $26,5$ Hz), das den Vinylprotonen des zweiten Isomeren (siehe S. 112) zuzuordnen ist.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (in CDCl_3) erscheinen die Vinylkohlenstoffe als Pseudotripllett bei $134,46$ ppm (" J " = $10,5$ Hz, Intensitäten der Linien etwa wie $1:1,7:1,2$). Signale für die Vinylkohlenstoffe des zweiten Isomeren sind nicht zu erkennen. Die Phenylkohlenstoffe ergeben Signale bei $128,35$, $128,49$, $128,61$, $128,69$, $128,88$ und $129,71$ ppm, eine Zuordnung ist nicht möglich.

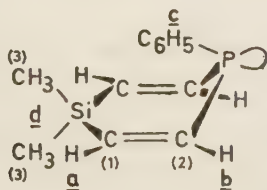
$\delta^{31}\text{P}$ von 13a beträgt $-40,5$ ppm (in CH_2Cl_2).

Die chemische Verschiebung der Vinylkohlenstoffe von 13a entspricht etwa der des zum Bor α -ständigen, durch mesomere Effekte nur wenig beeinflussten Vinylkohlenstoffs C(1) ($\delta^{13}\text{C}$ $135,5$ ppm) im 1-Diethylamino-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5) 7a.

$\delta^{31}\text{P}$ ist in 13a gegenüber 7a deutlich zu höherem Feld verschoben ($\Delta^{31}\text{P}$ $18,3$ ppm).

Die Vinylprotonen wie auch die Vinylkohlenstoffatome von 13a sind chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent und sind jeweils Teil eines $AXX'A'$ -Systems. Derartige Systeme wurden vor allem von HARRIS¹⁹⁹⁾ analysiert. Der Abstand der äußeren Linien des Pseudotriplets entspricht der Summe der Kopplungskonstanten $|^2J_{31P^1H} + ^3J_{31P^1H}|$ (44,5 Hz im "Hauptisomeren", 53,0 Hz im zweiten Isomeren) bzw. $|^1J_{31P^{13}C} + ^2J_{31P^{13}C}|$ (21 Hz). Im cis- und trans-Bis(diphenylphosphino)ethylen beträgt $|^2J_{31P^1H} + ^3J_{31P^1H}|$ lediglich 28 bzw. 30 Hz²⁰⁰⁾. Daß die Vinylprotonen und -kohlenstoffe im 1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum nicht als komplexe Multipletts, sondern als Pseudotriplets mit nicht zu sehr vom Verhältnis 1:2:1 abweichenden Intensitätsverteilungen erscheinen, weist nach HARRIS¹⁹⁹⁾ darauf hin, daß in 13a $|^3J_{31P^{31}P}|$ wesentlich größer ist als $|^2J_{31P^1H} - ^3J_{31P^1H}|$ bzw. $|^1J_{31P^{13}C} - ^2J_{31P^{13}C}|$. Aus den ^{13}C -Satelliten des ^{31}P -NMR-Spektrums ergibt sich $|^3J_{31P^{31}P}|$ zu 55,8 Hz.

3.9.5.3 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-phosphacyclohexadien(2,5)



Im 1H -NMR-Spektrum von 14 (in CH_2Cl_2) erscheinen die Vinyl- und Phenylprotonen H_a , H_b und H_c als Multiplett bei 6,1-7,7 ppm (Intensität $\hat{=}$ 9 H). Die Silylmethylprotonen H_d ergeben zwei Signale

bei 0,13 und 0,25 ppm (etwa 1:1, Gesamtintensität $\hat{=}$ 6 H).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (in CDCl_3) treten für die Silylmethylkohlenstoffe C(3) zwei Dubletts bei -1,28 ppm ($^4J_{31\text{P}^{13}\text{C}} = 19,1 \text{ Hz}$) und -1,67 ppm ($^4J_{31\text{P}^{13}\text{C}} = 14,7 \text{ Hz}$) auf. Da für die Vinylkohlenstoffe C(1) und C(2) nur zwei Dubletts gefunden werden (siehe unten), ist das Vorliegen zweier Isomere unwahrscheinlich. Das Auftreten von zwei Singulets für die Silylmethylprotonen bzw. von zwei Dubletts für die Silylmethylkohlenstoffatome läßt sich mit einer durch die trigonal-pyramidale Konfiguration des Phosphors bedingten Nichtäquivalenz der Silylmethylgruppen erklären.

Allerdings wurde von MÄRKL et al.¹³⁸⁾ nur ein Signal für die Silylmethylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum von 14 (dargestellt durch basenkatalysierte Addition von Phenylphosphin an Dimethyldiethynylsilan) beschrieben.

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Vinylkohlenstoffe C(1) ($\delta^{13}\text{C}$ 132,63 ppm, $^2J_{31\text{P}^{13}\text{C}} = 4,4 \text{ Hz}$) und C(2) (^{13}C 147,13 ppm, $^1J_{31\text{P}^{13}\text{C}} = 14,71 \text{ Hz}$) bieten nichts Ungewöhnliches und sind mit den entsprechenden Werten des 1-Diethylamino-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadiens(2,5) 7a ($\delta^{13}\text{C}(1)$ 135,5 ppm, keine Aufspaltung, $\delta^{13}\text{C}(2)$ 148,61 ppm, $^1J_{31\text{P}^{13}\text{C}(2)} = 11,6 \text{ Hz}$) vergleichbar.

Die Phenylkohlenstoffe erscheinen bei 133,72 ppm (ortho, $^2J_{31\text{P}^{13}\text{C}} = 20,79 \text{ Hz}$), 128,07 ppm (meta, $^3J_{31\text{P}^{13}\text{C}} = 8,8 \text{ Hz}$) und 128,88 ppm (para, nicht aufgespalten); der direkt gebundene Kohlenstoff konnte nicht bestimmt werden.

$\delta^{31}\text{P}$ von 14 beträgt -24,9 ppm (in CH_2Cl_2) und ist damit gegenüber 7a ($\delta^{31}\text{P}$ -22,2 ppm) nur geringfügig zu höherem Feld verschoben.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Versuche wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Zur Verwendung kamen Schlenkapparaturen, die vor Versuchsbeginn im HV ausgeheizt wurden. Zur Trennung von Feststoffen und Flüssigkeiten wurden, wenn nicht anders angegeben, G3-Fritten verwendet.

Alle Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden mit P_2O_5 , $LiAlH_4$, Na oder K unter Stickstoff getrocknet.

Die C, H, N-Werte wurden elementaranalytisch durch Verbrennung im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie bestimmt. Unvollständige Verbrennung ergab zum Teil zu niedrige C- und N-Werte. Bei sehr empfindlichen Verbindungen entstanden auch Fehler durch unzureichende Schutzmaßnahmen. Bor wurde nach Aufschluß mit H_2O_2/H_2SO_4 alkalimetrisch als Mannitoborsäure bestimmt.

Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

4.2 Spektren

1H -NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN EM-360- (Ausgangsprodukte, Reaktionslösungen) und einem VARIAN A-60-A-NMR-Spektrometer (gereinigte Endprodukte) mit TMS als internem Standard aufgenommen, bei einigen Verbindungen auch mit einem BRUKER WP-200-Spektrometer.

Zur Aufnahme der ^{11}B -, ^{14}N - und ^{31}P -NMR-Spektren diente ein VARIAN HA-100-Gerät; als externe Standards wurden $BF_3 \cdot OEt_2$,

$\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ und 85 proz. H_3PO_4 (in einem Kapillarröhrchen) verwendet. ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit folgenden Spektrometern aufgenommen: JEOL FX-60, JEOL FX-100, VARIAN FT-80 und BRUKER WP-200. Als interner Standard diente CDCl_3 ($\delta^{13}\text{C}$ 77,1 ppm), die erhaltenen Werte wurden auf TMS (intern) umgerechnet. $\delta^{119}\text{Sn}$ wurde mittels $\{^1\text{H} \ ^{119}\text{Sn}\}$ -Doppelresonanzexperimenten¹⁷⁹⁾ an einem modifizierten JEOL C-60-N-NMR-Spektrometer bestimmt, wobei die Frequenz für ^{119}Sn mittels eines SCHLUMBERGER FS-30-Frequenzgenerators erzeugt wurde, der auch die grundlegende Spektrometerfrequenz kontrollierte. Einige Spektren wurden auch durch direkte Messung mit einem BRUKER WP-200-Spektrometer aufgenommen. Als Standard diente Me_4Sn .

Bei allen Kernen tragen chemische Verschiebungen zu tiefem Feld bezogen auf den Standard positive Vorzeichen.

IR-Spektren registrierte ein PERKIN-ELMER 325-IR-Spektrometer von KBr-Preßlingen oder Nujol-Suspensionen (bei Feststoffen) oder Kapillarfilmern (bei Flüssigkeiten).

Zur Aufnahme von Massenspektren diente ein ATLAS-CH7-Gerät. Flüssigkeiten wurden über den Einspritzblock zugeführt, Feststoffe in einem Glasröhrchen direkt vor die Ionenquelle gebracht. Theoretische Isotopenmuster wurden mit einem OLIVETTI-P6060-Rechner berechnet.

4.3 Ausgangsverbindungen

Als Handelspräparate standen zur Verfügung (Lieferfirmen in Klammern):

AIBN, Li-Draht, PBr_3 , H_2S , $\text{PhAs}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ (Merck),

$^n\text{BuLi}$ in Hexan, $^t\text{BuLi}$ in Pentan, LiAlH_4 (Metallgesellschaft), AlEt_3 (Schering), AlMe_3 (Alfa-Ventron), Me_3SiCl (Bayer AG), $^n\text{Bu}_3\text{P}$ (Ciba-Geigy), BCl_3 (Elektroschmelzwerk Kempten), PhPCl_2 (Baker), MeP(S)Cl_2 (Knapsack), $^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$ (Fluka), MeCl (Schießl), $\text{HC}\equiv\text{CMe}$ (Matheson), $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (Linde).

In den Chemikalienausgaben im Hause erhältliche Chemikalien sind nicht aufgeführt.

Im Arbeitskreis standen zur Verfügung:

MeBBr_2 ⁹⁴⁾, PhBBr_2 ⁹⁴⁾, $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{BCl}$, BEt_3 ⁹⁹⁾, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ ¹⁷⁵⁾, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2$ ¹⁵⁴⁾, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ ⁷⁴⁾ (B. Wrackmeyer), MeAsCl_2 ²⁰¹⁾, $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ ²⁰²⁾, $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ ²⁰³⁾ (K. Barlos), LiBMe_4 ²⁰⁴⁾ (L. Waldmann), LiMe ²⁰⁵⁾ in Et_2O (H. Fußstetter), Me_2SnBr_2 ⁹⁴⁾.

Die nach Literaturvorschriften dargestellten Ausgangsverbindungen werden im folgenden mit kurzer Angabe der Darstellungsmethode aufgeführt. Die gegenüber der ursprünglichen Vorschrift⁵⁷⁾ stark modifizierte Synthese von $\text{Et}_2\text{NB}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2$ 1 wird ausführlich beschrieben.

$\text{B(NEt}_2)_3$ aus BCl_3 und HNEt_2 ⁹⁵⁾, Et_2NBCl_2 aus $\text{B(NEt}_2)_3$ und BCl_3 ²⁰⁶⁾, B(OMe)_3 aus B_2O_3 und MeOH ²⁰⁷⁾, Me_2SnH_2 aus Me_2SnBr_2 und LiAlH_4 ²⁰⁸⁾, PhPH_2 aus PhPCl_2 und LiAlH_4 ²⁰⁹⁾, PhAsH_2 aus PhAs(O)(OH)_2 und Zn/HCl ²¹⁰⁾, MePCl_2 aus MeP(S)Cl_2 und $^n\text{Bu}_3\text{P}$ ²¹¹⁾, $^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$ aus $^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$ und HF ¹⁵⁰⁾, MeMgCl aus MeCl und Mg ²¹²⁾, Me_2AlOMe aus AlMe_3 und MeOH ¹¹⁹⁾, $\text{HC}\equiv\text{CMe}$ aus $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ und KOH/n-Butanol ²¹³⁾, $\text{LiC}\equiv\text{CMe}$ aus $\text{HC}\equiv\text{CMe}$ und $^n\text{BuLi/Hexan}$ ²¹⁴⁾.

Diethylaminodipropinylboran, $\underline{\underline{1}}^{57}$)

In 609 ml einer 1,55 m Lösung von n-Butyllithium (0,944 mol) in Hexan wurden bei -30°C in 90 min 41,5 g (1,04 mol) Propin eingeleitet. Nach zwischenzeitigem Erwärmen auf Raumtemperatur wurden bei -50°C in 1 h 66,55 g (0,433 mol) Diethylaminodichlorboran, verdünnt mit 50 ml Hexan, zugetropft. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das entstandene Lithiumchlorid abgefrittet und viermal mit 70 ml Benzol ausgewaschen. Das Filtrat wurde im WV eingeeengt. Destillation über eine Vigreuxkolonne ergab 51,7 g (0,37 mol, 86%; Lit.: 63%⁵⁷) $\underline{\underline{1}}$ vom Sdp. $49^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr (Lit.: $90^{\circ}\text{C}/1$ Torr⁵⁷).

4.4 Beschreibung der Versuche

4.4.1 Diethylaminodiethinylboran, 2

a) In einem Dreihalskolben, der mit einem Tropftrichter ohne Druckausgleich, einem Rückflußkühler und einem Gaseinleitungsrohr versehen war, wurden 350 ml THF vorgelegt und mit Acetylen (gereinigt durch Passieren einer Kühlfalle von -78°C und einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure) gesättigt. Dann wurde eine Lösung von Ethylmagnesiumbromid (bereitet aus 41,4 g (0,380 mol) Ethylbromid und 8,40 g (0,345 mol) Magnesium) in 325 ml THF unter Rühren bei RT in 3 h zugetropft, wobei weiter Acetylen eingeleitet wurde.

Die Lösung des entstandenen Ethinylmagnesiumbromids wurde in $2\frac{3}{4}$ h bei -60°C unter starkem Rühren in eine Lösung von 23,9 g (0,155 mol) Diethylaminodichlorboran in 150 ml THF getropft. Nach Erwärmen auf RT wurde über Nacht gerührt und dann das THF im WV weitgehend abgezogen. Nach Versetzen mit 300 ml Petroläther wurde noch 30 min gerührt und dann die Lösung durch Abfiltrieren von den ausgefallenen Magnesiumsalzen befreit. Nach Auswaschen der Salze mit 4 x 50 ml Petroläther wurde das Filtrat im WV auf $\frac{1}{4}$ des Volumens eingeeengt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abgefritten und mit 50 ml Petroläther ausgewaschen. Nach Verjagen des LM im WV ergab die Destillation über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne 15,34 g (0,115 mol, 74%) 2 vom Sdp. $56-8^{\circ}\text{C}/19$ Torr.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{BN}$ (133,00)

ber.: C 72,25 H 9,09 B 8,13 N 10,53

gef.: C 72,28 H 9,21 B 7,95 N 10,48

IR-Spektrum: 3385 s, 2975 s, 2935 s, 2875 s, 2065 s,
1500 s, 1485 vs, 1465 vs, 1445 s, 1375 s,
1360 m, 1345 s, 1305 sh, 1295 s, 1270 vs,
1250 w, 1205 sh, 1195 vs, 1145 s, 1105 m,
1095 m, 1075 vs, 1010 w, 915 w, 855 m,
785 m, 670 sh, 650 sh, 635 vs, 575 w,
495 m, 390 w, 330 w, $[\text{cm}^{-1}]$.

b) versuchte Darstellung aus Ethynylnatrium: 12,5 g (0,544 mol) Natrium wurden mittels eines hochoberflächigen Rührers in 120 ml siedendem Toluol dispergiert. Nach Absetzen des Natriums wurde das Toluol abpipettiert und das Metall mit 150 ml THF gewaschen. Nach Zugabe von 250 ml THF wurde unter Rühren Acetylen eingeleitet, wobei die Temperatur auf 45°C stieg und ein weißer Niederschlag entstand. Nach Abklingen der Reaktion wurde 1 h bei 45°C gehalten.

Bei Raumtemperatur wurden 37,65 g (0,245 mol) Diethylaminodichlorboran, verdünnt mit 50 ml THF, in 1 h zugetropft, wobei die Lösung sich zunächst gelb und dann schwarz färbte. Nach Abfritzen und Einengen des Filtrats im WV blieb eine zähe Flüssigkeit zurück. Destillation über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne erbrachte 6,11 g (34 mmol, 14%) 3 vom Sdp. 28-30°C/10⁻³ Torr. ¹H- und ¹¹B-NMR-spektroskopische Daten des Produkts stimmten mit denen einer authentischen Probe⁶⁹⁾ überein.

IR-Spektrum:

3300 s, 2970 vs, 2930 s, 2870 s, 2060 s, 1500 sh, 1485 vs,
1455 sh, 1435 vs, 1390 m, 1375 s,, 1355 m, 1345 m, 1290 w,
1270 vs, 1245 s, 1200 s, 1175 m, 1135 s, 1105 s, 1080 w,
1055 m, 1000 m, 880 w, 830 w, 785 m, 670 s, 640 s,
 $[\text{cm}^{-1}]$

c) versuchte Darstellung aus Ethynyllithium: 450 ml THF wurden bei -78°C mit Acetylen gesättigt. Über einen Tropftrichter, dessen Auslaufrohr in die Lösung eintauchte (um Kontakt mit der acetylenhaltigen Atmosphäre zu vermeiden), wurden bei -78°C unter Rühren in 1 h 150 ml einer 1,6 m Lösung von n-Butyllithium (0,240 mol) in Hexan zugetropft, wobei etwas weißer Feststoff ausfiel. Anschließend wurden bei -78°C in 40 min 16,61 g (0,108 mol) Diethylaminodichlorboran, verdünnt mit 70 ml THF, zugetropft. Danach wurde die Lösung noch 1 h auf -78°C gehalten. Beim Erwärmen auf RT färbte sich die Lösung zuerst rosa, dann violett und schließlich schwarz. Nach Abziehen des LM im WV wurde aus dem Rückstand bei 10^{-3} Torr und bis zu 170°C alles Flüchtige in eine Falle von -196°C kondensiert.

Das Kondensat wurde bei 19 Torr über eine Brücke mit kleiner Vigreuxkolonne destilliert. Die Ölbadtemperatur wurde bis auf 160°C gesteigert, die Temperatur des Dampfes stieg langsam auf 95°C . Das Destillat (2,45 g) war nach den NMR-spektroskopischen Daten ein 2:3-Gemisch aus $\underline{3}$ und Tris(diethylamino)boran (11%).

NMR-Daten des Destillats (in CH_2Cl_2):

$\delta^1\text{H}$: 3.05 ppm (2 überlagerte q, $J = 7$ Hz), 1.05 ppm (2 überlagerte t, $J = 7$ Hz), 2.75 ppm (s, $-\text{C}\equiv\text{C}-\underline{\text{H}}$)

$\delta^{11}\text{B}$: 23,0 ppm ($\underline{3}$), 28,7 ppm ($\text{B}(\text{NEt}_2)_3$)

IR-Spektrum: 3300 s , 2970 vs, 2930 s , 2870 s , 2480 w , 2060 s , 1500 sh, 1485 vs, 1455 sh, 1390 m , 1375 s , 1355 m , 1345 m , 1310 sh, 1290 sh, 1270 vs, 1245 s , 1200 s , 1175 m , 1145 sh, 1135 s , 1105 s , 1080 s , 1055 w , 1000 m , 920 w , 880 w , 855 w , 830 w , 785 m , 670 s , 640 s , 495 w , $[\text{cm}^{-1}]$

4.4.2 1-Diethylamino-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclo-
hexadien(2,5), 4a

a) aus 1 und Dimethylstannan durch radikalisch initiierte Addition:

10,36 g (64,3 mmol) 1 und 10,38 g (68,8 mmol) Dimethylstannan wurden in 100 ml Hexan gelöst, mit 2 Spatelspitzen AIBN versetzt und 5,5 h auf 85°C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Einengen im WV ergab die fraktionierte Destillation über eine Brücke mit kleiner Vigreuxkolonne neben 1,88 g 1 (11,7 mmol, 18%) vom Sdp. 50-53°C/10^{-2,5} Torr 11,64 g (37,3 mmol, 58%) 4a vom Sdp. 69 - 70°C/10^{-2,5} Torr.

b) versuchte Darstellung aus 1 und Dimethylstannan ohne Radikalstarter:

5,14 g (31,9 mmol) 1 und 5,42 g (35,9 mmol) Dimethylstannan wurden in 50 ml Toluol 2 h bei 120°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung gab keinen Hinweis auf Bildung von 4a. Nach Abziehen des LM im WV wurden durch Destillation 4,39 g (27,2 mmol, 86%) 1 wiedergewonnen. Im Kolben blieb viel zäher Rückstand; es hatte sich auch etwas metallisches Zinn gebildet.

4.4.3 1-Diethylamino-4,4-dimethyl-1-bora-4-stannacyclohexa-
dien(2,5), 5a

a) aus 2 und Dimethylstannan durch radikalisch initiierte Addition:

8,10 g (60,9 mmol) 2 und 11,02 g (73,1 mmol) Dimethylstannan in 90 ml Hexan wurden mit einer Spatelspitze AIBN versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des LM im WV erbrachte die

Destillation über eine kleine Brücke 3,08 g (10,9 mmol, 18%) 5a vom Sdp. 63-64°C/10⁻³ Torr. Im Kolben blieb viel brauner zäher Rückstand zurück.

b) aus 2 und Dimethylstannan ohne Radikalstarter

Eine Lösung von 13,39 g (100,7 mmol) 2 und 17,46 g (115,8 mmol) Dimethylstannan in 190 ml Toluol wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verjagen des Toluols ergab die Destillation über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne 7,81 g (27,5 mmol, 27%) 5a vom Sdp. 62-63°C/10⁻⁴ Torr. Im Kolben blieb viel dunkelbrauner zäher Rückstand zurück.

4.4.4 1-Methoxy-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5), 4b

Bei 0°C wurden in einer Stunde 1,26 g (39,3 mmol) Methanol in 30 ml Hexan zu 10,68 g (34,2 mmol) 4a in 100 ml Hexan getropft. Danach wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend die Lösung im WV eingeeengt. Die Destillation über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne erbrachte 8,00 g (29,5 mmol, 86%) 4b vom Sdp. 33-34°C/10^{-1,5} Torr (identifiziert anhand der bereits bekannten 58) ¹H- und ¹¹B-NMR-spektroskopischen Daten).

4.4.5 1-Methoxy-4,4-dimethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5), 5b

Zu 3,63 g (12,8 mmol) 5a in 35 ml Hexan wurden bei -20°C in 1.3 h 0,43 g (13,4 mmol) Methanol in 25 ml Hexan getropft. Ein zunächst entstandener weißer Niederschlag verschwand beim Erwärmen auf RT. Nach 1.25 h Kochen unter Rückfluß wurde das LM bei Normaldruck

abdestilliert. Anschließende Destillation in eine mit Trockeneis gekühlte Vorlage ergab 1,54 g (62 mmol, 50%) 5b vom Sdp. 29-30°C/10^{-1,5} Torr. Im Kolben blieb deutlich mehr Rückstand zurück als bei der Darstellung von 4b.

Das Produkt war nach dem ¹H-NMR-Spektrum noch etwas verunreinigt. Es zeigte neben den Signalen von 5b (siehe S.57) ein Signal bei 3.63 ppm (Intensität etwa 5-10% des BOCH₃-Signals von 5b) und drei kleine Signale zwischen 0,1 und 0,2 ppm.

C₇H₁₃BO₃Sn (242,68)

ber.: C 34,65 H 5,40

gef.: C 34,69 H 5,50

4.4.6 1,3,4,4,5-Pentamethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5),
4c

Bei -70°C wurden in 20 min 12,0 ml einer Lösung von Trimethylaluminium in Hexan (1 ml $\hat{=}$ 0,181 g; 2,172 g, 30,1 mmol) zu 14,69 g (54,3 mmol) 4b in 60 ml Hexan getropft, wobei sich die Lösung trübte. Nach Erwärmen auf RT wurde 1 h unter Rückfluß gekocht. Danach wurden bei -60°C in 15 min 0,52 g (5,0 mmol) Trimethoxyboran in 10 ml Hexan zugetropft. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluß wurde alles Flüchtige im WV abgezogen. Destillation des Rückstands über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne erbrachte bei einer bis auf 190°C ansteigenden Ölbadtemperatur 11,56 g (45,4 mmol, 84%) 4c als leicht gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 86-87°C/16 Torr.

C₉H₁₇BSn (254,74)

ber.: C 42,44 H 6,73 B 4,24

gef.: C 42,87 H 7,03 B 4,62

4.4.7 1-t-Butyl-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexa-
dien(2,5), 4d

Bei -60°C wurden in 5 min 3,1 ml einer 1,57 m Lösung von t-Butyllithium (4,87 mmol) in Pentan zu 1,27 g (4,69 mmol) 4b in 20 ml Hexan getropft. Die Lösung blieb zunächst klar, beim Auftauen fiel oberhalb von -50°C ein weißer Niederschlag aus. Nach 30 min Kochen unter Rückfluß wurde abgefrittet und mit 2 x 15 ml Benzol gewaschen. Nach Einengen der Filtrate im WV ergab die Destillation über eine kleine Brücke 1,05 g (3,54 mmol, 75%) 4d als gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. $38-39^{\circ}\text{C}/10^{-2}\text{Torr}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BSn}$ (296,82)

ber.: C 48,56 H 7,81

gef.: C 48,37 H 8,21

4.4.8 Versuch zur Darstellung des 1-t-Butyl-4,4-dimethyl-1-bora-
-4-stannacyclohexadiens(2,5), 5d

Im Verlauf von 30 min wurden bei -60°C 3,9 ml einer 1,57 m Lösung von t-Butyllithium (6,12 mmol) in Pentan zu 1,42 g (5,85 mmol) 5b in 20 ml Hexan getropft. Das zunächst trübe Reaktionsgemisch wurde bei $+10^{\circ}\text{C}$ klar, bei Raumtemperatur fiel langsam wieder ein Niederschlag aus. Nach 1,5 h Kochen unter Rückfluß wurde der Niederschlag abgefrittet und mit 2 x 15 ml Benzol ausgewaschen. Nach Verjagen der LM im WV wurde der Rückstand bei $10^{-1,5}\text{ Torr}$ über eine kleine Brücke destilliert. Bei langsam bis auf 50°C ansteigender Dampftemperatur (Ölbadtemperatur zuletzt 120°C) gingen 0,28 g einer gelbbraunen Flüssigkeit über.

^{11}B des Destillats (in CH_2Cl_2):

31,5 ppm, 54,5 ppm (Schulter bei 52 ppm), 77 ppm (Schulter bei 81 ppm); Intensitäten (geschätzt) wie 1:2:8.

4.4.9 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5), 6a

17,12 g (106,3 mmol) 1, 12,90 g (117,2 mmol) Phenylphosphin und zwei Spatelspitzen AIBN wurden in 120 ml Hexan 3 h auf 90°C erhitzt. Nach Zugabe derselben Menge AIBN wurde weitere 3 h erhitzt. Nach Abdestillieren des LM bei Normaldruck lieferte die Destillation über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne neben 0,88 g (5,5 mmol, 5%) 1 vom Sdp. $50-1^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 23,50 g (86,7 mmol, 82%) 6a als zähe, farblose Flüssigkeit vom Sdp. $104-106^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BNP}$ (271,15)

ber.: C 70,87 H 8,55 N 5,17

gef.: C 71,38 H 8,52 N 5,34

4.4.10 1-Diethylamino-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5), 7a

3,35 g (25,2 mmol) 2 und 2,90 g (26,3 mmol) Phenylphosphin wurden in 70 ml Hexan gelöst und jeweils nach Zugabe einer Spatelspitze AIBN 3 x 2 h auf 85°C erhitzt. Nach Verjagen des LM erbrachte die Destillation über eine Brücke mit Vigreuxkolonne 2,44 g (10,0 mmol 40%) 7a als zähe, leicht gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. $102-103^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. Im Destillationsgefäß hinterblieb viel braunschwarzer fester Rückstand.

C₁₄H₁₉BNP (243,10)

ber.: C 69,17 H 7,88 N 5,76

gef.: C 69,18 H 7,87 N 5,81

4.4.11 Umsetzung von 1,3,4,4,5-Pentamethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5), $\underline{\underline{4c}}$ mit Phenyldichlorphosphin

2,24 g (12,5 mmol) Phenyldichlorphosphin in 15 ml Hexan wurden bei 0°C in 35 min zu 2,79 g (11,0 mmol) $\underline{\underline{4c}}$ in 35 ml Hexan getropft. Nach 90 min Rühren bei RT war im ¹H-NMR-Spektrum der Lösung im Vinylbereich lediglich das Singulett von $\underline{\underline{4c}}$ zu erkennen. Nach 18 h Rückflußkochen trat zwischen diesem Signal und dem der Phenylprotonen ein neues, kleines Signal auf; die Lösung hatte sich gelblich gefärbt. Nach weiteren 48 h Kochen unter Rückfluß war das ¹H-NMR-Spektrum der Lösung kaum verändert. Nach weiteren 96 h war aus der nun dunkelbraunen Lösung ein Niederschlag ausgefallen. Das ¹H-NMR-Spektrum enthielt nun keine Signale im Vinylbereich mehr. Die Lösung wurde auf -78°C gekühlt und das Unlösliche (1,71 g) kalt abgefrittet. Bei dem Feststoff handelte es sich um Dimethyldichlorstannan, verunreinigt mit einer phenylhaltigen Substanz (laut ¹H-NMR-Spektrum). Die Lösung wurde im WV eingeeengt. Es wurde ein zähflüssiger schwarzbrauner Rückstand erhalten.

NMR-Daten des Rückstands (in CH₂Cl₂):

$\delta^1\text{H}$: 7,8-6,8 ppm, 2,4-1,4 ppm, 1,4-0,1 ppm (unaufgelöste Signalgruppen)

$\delta^{11}\text{B}$: 73 ppm, 57 ppm (etwa 4:1)

Auf eine weitere Aufarbeitung wurde verzichtet.

4.4.12. Umsetzung von 1,3,4,4,5-Pentamethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5), $\underline{\underline{4c}}$ mit Phosphortribromid

1,34 (4,95 mmol) Phosphortribromid in 10 ml Benzol wurden bei RT in 1 h zu 1,21 g (4,75 mmol) $\underline{\underline{4c}}$ in 20 ml Benzol getropft. Nach 2 h Rühren bei RT waren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung nur die Signale von $\underline{\underline{4c}}$ zu erkennen. Deshalb wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung braun färbte. Ihr $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte eine nicht aufgelöste Signalgruppe (2,3-0,1 ppm) und darin ein einer SnCH_3 -Gruppe zuzuordnendes Signal (0,6 ppm, $^3J_{^{119}\text{SnH}} = 65 \text{ Hz}$).

Nach Einengen im WV wurde versucht, den Rückstand bei 10^{-2} Torr über eine kleine Brücke in eine mit Trockeneis gekühlte Vorlage zu destillieren. Bei Ölbadtemperaturen bis zu 190°C wurde jedoch kein Destillat erhalten.

4.4.13 Umsetzung von 1-t-Butyl-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5), $\underline{\underline{4d}}$ mit Methyldichlorphosphin

Bei -55°C wurden 0,28 g (2,40 mmol) Methyldichlorphosphin zu 0,59 (1,99 mmol) $\underline{\underline{4d}}$ in 30 ml Hexan gegeben. Nach Erwärmen auf RT wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Durch Einengen im WV wurde $\underline{\underline{4d}}$ ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert) unverändert zurückerhalten. Nach Zugabe von 40 ml Toluol und Methyldichlorphosphin (Menge wie vorher) wurde 3 h auf 110°C erhitzt, wobei sich die Lösung gelb färbte. Die eingeeengte Lösung zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CH_2Cl_2) außer den Signalen von $\underline{\underline{4d}}$ (siehe S. 57) und Toluol zahlreiche z.T. nur schlecht aufgelöste Signale von 2,7 bis 0,5 ppm, die Zersetzungsprodukten zuzuordnen sind.

4.4.14 Versuch zur Darstellung von 1-Brom-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5)

Zu 1,46 g (5,4 mmol) 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5) 6a in 20 ml Hexan wurden bei -60°C in 10 min 1,20 g (6,5 mmol) Methylbordibromid in 10 ml Hexan getropft. Nach Erwärmen auf RT wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend der ausgefallene Feststoff abgefrittet. Das Filtrat wurde im WV eingeengt. Das ^1H -NMR-Spektrum des geringen Rückstands zeigte keine Signale im Phenyl- und Vinylbereich. Der Feststoff wurde 1 h bei RT im HV getrocknet, man erhielt 2,27 g eines weißen Feststoffs, der sich lediglich in THF etwas löst (nicht aber in Methylenchlorid, Diethylether, Acetonitril oder Benzol).

NMR-spektroskopische Daten des Feststoffs (in THF):

$\delta^1\text{H}$: 7,27 ppm (m), 6,33 ppm (d, $J = 16$ Hz), 6,22 ppm (d, $J = 16\text{Hz}$)

Die Signale sind sehr schwach gegenüber den Signalen des LM.

$\delta^{11}\text{B}$: 38 ppm

4.4.15 Versuche zur Darstellung von 1-Chlor-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5)

a) aus 6a und Dicyclopentylborchlorid:

1,74 g (9,4 mmol) Dicyclopentylborchlorid in 15 ml Hexan wurden bei -55°C zu 2,05 g (7,6 mmol) 6a in 15 ml Hexan getropft. Nach 13,5 h Rückflußkochen war ein weißer Feststoff ausgefallen, der abgefrittet und einer Sublimation im HV unterworfen wurde. Bei Ölbadtemperatur von $180\text{--}210^{\circ}\text{C}$ wurden 0,41 g eines gelben, in CH_2Cl_2 nur mäßig löslichen Feststoffs erhalten.

$\delta^1\text{H}$ des Sublimats (in CH_2Cl_2):

7,35 ppm (m), 6,50 ppm (d, $J = 18$ Hz), 3,25 ppm (q, $J = 7$ Hz),
1,85 ppm (d, $J = 11$ Hz), 1,45 ppm (m), 1,14 ppm (t, $J = 7$ Hz)

Das Filtrat wurde im WV eingengt. Die Destillation des Rückstands ergab 0,91 g Dicyclopentylborchlorid (Sdp. $44-46^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) und 1,14 g einer zweiten Fraktion, bestehend aus 6a und Diethylaminodicyclopentylboran mit langsam von 72°C auf $104^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr ansteigendem Siedepunkt.

$\delta^{11}\text{B}$ der zweiten Fraktion (in CH_2Cl_2):

32,6 ppm, 46,2 ppm (Intensitäten 6:1)

b) aus 6a und Phosphortrichlorid:

Zu 2,26 g (8,3 mmol) 6a in 20 ml Hexan wurden bei RT in 30 min 3,46 g (25,2 mmol) Phosphortrichlorid in 15 ml Hexan getropft, wobei etwas gelblicher Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfritten und Trocknen im HV (1 h) wurden 0,34 g eines hellgelben Feststoffs erhalten.

$\delta^{11}\text{B}$ des Feststoffs (in CH_2Cl_2):

35,4 ppm, 10,2 ppm, -2,5 ppm

Das Filtrat wurde im WV eingengt, es blieb unverändertes 6a zurück.

4.4.16 1-Methoxy-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5), 6b

1,66 g (51,8 mmol) Methanol in 50 ml Hexan wurden bei 0°C in 70 min zu 12,8 g (47,3 mmol) 6a in 90 ml Hexan getropft. Nach einstündigem Rückflußkochen wurde im WV eingengt. Destillation über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne ergab 8,96 g (38,9

mmol, 82%) 6b als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 76-77°C/10⁻³ Torr.

C₁₃H₁₆BOP (230,06)

ber.: C 67,87 H 7,01

gef.: C 68,45 H 7,11

¹H siehe S. 58, zusätzliche schwache Signale des Nebenprodukts bei 1,70, 1,74, 1,85, 1,89, 2,07 und 2,17 ppm (in CH₂Cl₂)

4.4.17 1-t-Butyl-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclo- hexadien(2,5), 6d

Bei -40°C wurden in 15 min 6,0 ml einer 1,6 m Lösung von t-Butyllithium (9,6 mmol) in Pentan zu 2,02 g (8,8 mmol) 6b in 25 ml Hexan getropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach 30 min Rückflußkochen wurde abgefrittet, der Feststoff mit 3 x 10 ml Benzol ausgewaschen und das Filtrat im WV eingeengt. Die Destillation über eine kleine Brücke erbrachte 1,32 g (5,2 mmol, 59%) 6d als gelbes, beim Stehen auskristallisierendes Öl vom Sdp. 77-78°C/10⁻³ Torr. Umkristallisieren aus Hexan erbrachte 1,00 g 6d, weiße Kristalle, vom Fp. 65-66°C.

C₁₆H₂₂BP (256,14)

ber.: C 75,03 H 8,66

gef.: C 72,55 H 8,61

4.4.18 Versuche zur Darstellung von 1-Ethyl-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5), 6e

a) aus 6b und Triethylaluminium:

Zu 0,73 g (6,4 mmol) Triethylaluminium in 20 ml Hexan wurden bei -70°C in 10 min 1,44 g (6,3 mmol) 6b in 20 ml Hexan getropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Es wurde 1 h unter Rückfluß

erhitzt und anschließend im WV eingeengt. Die Destillation des Rückstands bei 10^{-3} Torr erbrachte 0,45 g einer farblosen Flüssigkeit (Siedepunkt langsam bis 50°C ansteigend), die von etwas mitgerissenem Feststoff getrübt war.

$\delta^1\text{H}$ des Destillats (in CH_2Cl_2):

Signalgruppen bei 3,55 ppm, 1,35-0,85 ppm und 0,15- -0,3 ppm (Integrale etwa 1:3:1)

b) aus 6a und Triethylboran:

1,39 g (5,1 mmol) 6a und 0,61 g (6,2 mmol) Triethylboran wurden 2,5 h in Toluol unter Rückfluß erhitzt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum waren nur die Signale der Ausgangsverbindungen zu erkennen ($\delta^{11}\text{B}$ 32,1 und 78,2 ppm).

4.4.19 Versuche zur Darstellung von 1,3,5-Trimethyl-4-phenyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5), 6c

a) aus 6b und Methyllithium:

5,6 ml einer 1,27 m Lösung von Methyllithium (7,1 mmol) in Ether wurde im HV auf $2/3$ eingeengt und bei -78°C in 10 min zu 1,63 g (7,1 mmol) 6b in 20 ml Pentan getropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der beim Erwärmen auf RT fast vollständig wieder verschwand. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, wobei wieder viel weißer Feststoff ausfiel, und anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Der Feststoff wurde abgefrittet und mit 3 x 5 ml Hexan ausgewaschen. Einengen des Filtrats im WV ergab einen schaumigen Rückstand, der bei der Destillation über eine kleine Brücke 0,28 g einer gelblichen Flüssigkeit ergab (Siedebereich $60-80^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr, Ölbadtemperatur bis 210°C).

$\delta^1\text{H}$ des Destillats (in CH_2Cl_2):

7,3 ppm (m), 2,3-0,6 ppm (unaufgelöste Signalgruppe)

b) aus 6b und Methyllithium/Trimethylchlorsilan:

Zu 1,58 g (6,9 mmol) 6b in 20 ml Hexan wurden bei -78°C in 5 min 5,65 ml einer 1,27 m Lösung von Methyllithium (7,2 mmol) in Ether getropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach Erwärmen auf RT wurde erneut auf -78°C gekühlt und das Reaktionsgemisch mit 0,80 g (7,4 mmol) Me_3SiCl versetzt. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluß wurde abgerührt und der Feststoff mit 4 x 5 ml Hexan ausgewaschen. Das Filtrat wurde im WV eingeeengt und der Rückstand bei 10^{-3} Torr einer Destillation über eine kleine Brücke unterworfen. Bei Ölbadtemperaturen bis 210°C konnte kein Destillat erhalten werden. In den aufsteigenden Teil der Brücke sublimierten 0,44 g eines gelben, in Methylenchlorid mäßig löslichen Feststoffs.

$\delta^1\text{H}$ des Sublimats (in CH_2Cl_2):

7,3 ppm (m), 2,2-1,5 ppm, 1,4-0,8 ppm, 0,5- -0,1 ppm (jeweils nur schlecht aufgelöste Signalgruppen)

c) aus 6b und Lithiumtetramethylborat:

10,4 ml einer etherischen Lösung von Lithiumtetramethylborat (1 ml $\hat{=}$ 0,057 g; 0,59 g, 7,6 mmol) wurden bei RT in 10 min zu 1,59 g (6,9 mmol) 6b in 10 ml Ether getropft. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluß wurde das LM im WV zur Hälfte abgezogen. Nach Zugabe von 15 ml Pentan fiel ein zähes Öl aus, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Deshalb wurden die LM im WV vollständig entfernt. Destillation des zähen Rückstands über eine kleine Brücke ergab bei 10^{-3} Torr und Ölbadtemperaturen bis 210°C keine flüchtigen Produkte.

d) aus 6b und Methylmagnesiumchlorid:

Bei -45°C wurden in 15 min 36,0 ml einer 0,38 m Lösung von Methylmagnesiumchlorid (13,7 mmol) in Ether zu 3,08 g (13,4 mmol) 6b in 20 ml Ether getropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach Erwärmen auf RT wurde noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Der Feststoff wurde abgefrittet und mit 2 x 10 ml Hexan ausgewaschen. Nach Einengen des Filtrats im WV wurde versucht, den Rückstand bei 10^{-3} Torr über eine kleine Brücke crackend zu destillieren. Dabei stiegen bei Ölbadtemperaturen bis 180°C 1,47 g eines gelben Öls in den aufsteigenden Teil der Brücke und erstarrten dort.

$\delta^1\text{H}$ des erstarrten Öls (in CH_2Cl_2):

7,5 ppm (m), 2,1-1,5 ppm (unaufgelöste Signalgruppe), -0,3 ppm (Signal sehr breit)

e) aus 6b und Methoxydimethylaluminium:

1,47 g (16,7 mmol) Methoxydimethylaluminium in 15 ml Hexan wurden bei -60°C in 25 min zu 3,55 g (15,4 mmol) 6b in 20 ml Hexan getropft. Der dabei ausgefallene weiße Feststoff löste sich beim Erwärmen auf RT wieder auf. Nach 1,5 h Rückflußkochen war erneut ein weißer Niederschlag ausgefallen. Nach Abziehen des LM im WV wurde versucht, den Rückstand bei 10^{-3} Torr über eine kleine Brücke zu destillieren. Ab 120°C Ölbadtemperatur sublimierte etwas gelber Feststoff in den aufsteigenden Teil der Brücke. Das Sublimat und der Rückstand im Kolben wurden 3 d bei RT in 30 ml Methylenchlorid gerührt. Nach Abfritten und Einengen im WV war jedoch im ^1H -NMR-Spektrum keinerlei gelöste Substanz zu erkennen. Der abgefrittete Feststoff wurde in 25 ml Hexan aufgeschwemmt und bei -65°C mit 3,51 g (17,3 mmol) Tri-n-butylphosphin versetzt. Nach 3 d Rühren

bei RT wurde abgefrittet, mit 2 x 10 ml Benzol nachgewaschen und das Filtrat im WV eingeeengt. Durch anschließende Destillation über eine kleine Brücke wurden 1,98 g Tri-n-butylphosphin vom Sdp. $36-37^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ zurückerhalten.

4.4.20 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-ethyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5), 6g

1,47 g (5,4 mmol) 6a und 0,16 g (23,1 mmol) Lithiumdraht wurden in 40 ml THF bei RT gerührt. Die Lösung färbte sich dabei allmählich dunkelrot. Nach 20 h wurde das unaufgelöste Lithium entfernt. Binnen 10 min wurden bei RT 1,39 g (12,8 mmol) Ethylbromid in 15 ml THF zugetropft, wobei sich die Farbe der Lösung aufhellte. Nach Zugabe von 25 ml Heptan wurde die Lösung im WV auf 20 ml eingeeengt. Die ausgefallenen Feststoffe wurden abgefrittet und mit 2 x 10 ml Hexan ausgewaschen. Nach Verjagen der LM im WV ergab die Destillation über eine kleine Brücke 0,33 g (1,5 mmol, 27%) 6g als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $53-55^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BNP}$ (223,11)

ber.: C 64,60 H 10,39 N 5,28

gef.: C 64,82 H 10,23 N 6,44

4.4.21 1-Diethylamino-3,4,5-trimethyl-1-bora-4-phosphacyclohexadien(2,5), 6f

3,86 g (14,2 mmol) 6a und 3,89 g (99,5 mmol) Kalium (in Form kleiner Stückchen) wurden in 120 ml Dimethoxyethan bei RT gerührt, wobei sich nach 5 min die Lösung dunkelrot färbte. Nach 7 d wurde abgefrittet (G 2); 2,32 g Kalium wurden zurückerhalten (Verbrauch

1,57 g, 40,2 mmol, 141% der Theorie). In das Filtrat wurden bei -60°C in 15 min 1,85 g (36,6 mmol) Methylchlorid einkondensiert, wobei sich die Lösung hellbraun färbte. Beim Erwärmen auf RT wurde die Lösung farblos, es fiel weißer Feststoff aus. Nach Verjagen des LM im WV wurde der Rückstand mit 25 ml Benzol versetzt und 1 h bei RT gerührt, danach vom gelartigen Niederschlag abgefrittet und mit 2 x 20 ml Benzol nachgewaschen. Nach Einengen im WV erbrachte die Destillation über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne 1,71 g (8,2 mmol, 57%) 6f als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $48-49^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BNP}$ (209,08)

ber.: C 63,19 H 10,12 N 6,70

gef.: C 62,50 H 10,05 N 6,82

4.4.22 1-Diethylamino-4-methyl-1-bora-4-phosphacyclohexa-
dien(2,5), 7f

2,10 g (8,6 mmol) 7a wurden mit 1,53 g (39,1 mmol) Kalium (in kleinen Stücken) in 50 ml Dimethoxyethan bei RT gerührt, wobei sich die Lösung bald dunkelrot färbte. Nach 16 h wurde abgefrittet (G 2), 1,04 g Kalium wurden zurückerhalten (Verbrauch 0,49 g, 12,5 mmol, 73% der Theorie). In das Filtrat wurden bei -60°C 0,56 g (11,1 mmol) Methylchlorid einkondensiert. Beim Erwärmen auf RT hellte sich die Lösung auf und ein weißer Niederschlag fiel aus. Nach Abfritten und Waschen mit 2 x 10 ml Hexan wurde im WV eingeeengt. Die anschließende Destillation über eine kleine Brücke erbrachte 0,69 g (3,8 mmol, 44%) 7f als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $45-46^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr.

C₉H₁₇BNP (181,03)

ber.: C 59,71 H 9,47 N 7,74

gef.: C 58,65 H 9,45 N 7,88

4.4.23 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-⁵phosphacyclohexadien(2,5)-4-oxid, 6h

Bei -40°C wurde eine Lösung von 1,05 g (3,9 mmol) 6a in 25 ml Hexan mit 0,70 g (3,9 mmol) Bis(trimethylsilyl)peroxid²⁰³) versetzt. Nach Erwärmen auf RT wurde 1h unter Rückfluß erhitzt. Die auf -78°C abgekühlte Mischung klärte man durch Abfritten in der Kälte. Das Unlösliche bestand nach Trocknen im HV (RT, 4 h) aus 0,90 g (3,1 mmol, 81%) 6h in Form weißer Kristalle vom Fp. 86-88°C.

C₁₆H₂₃BNOP (287,15)

ber.: C 66,93 H 8,07 N 4,88

gef.: C 65,26 H 7,96 N 4,80

4.4.24 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-⁵phosphacyclohexadien(2,5)-4-sulfid, 6i

1,06 g (3,9 mmol) 6a in 30 ml Hexan wurden bei RT mit 0,11 g (3,4 mmol) Schwefel versetzt. Nach 1 h bei RT wurde noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Beim langsamen Abkühlen auf -78°C fielen weiße Kristalle aus, die in der Kälte abgefrittet wurden. Nach Trocknen im HV (RT, 1,5 h) erhielt man 0,86 g (2,8 mmol, 83%) 6i vom Fp. 78-80°C.

C₁₆H₂₃BNPS (303,21)

ber.: C 63,38 H 7,65 N 4,62

gef.: C 60,68 H 7,58 N 4,39

4.4.25 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4- λ^5 phos-
phacyclohexadien(2,5)-4-selenid, $\underline{\underline{6j}}$

0,35 g (4,4 mmol) Selen wurden bei RT zu 1,04 g (3,8 mmol) $\underline{\underline{6a}}$ in 15 ml Benzol gegeben. Nach 1 h Rühren bei RT wurde 45 min unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Benzol im HV entfernt. Der Rückstand wurde bei 50°C in 40 ml Hexan aufgenommen. Nach Abfritten in der Hitze wurde auf -78°C abgekühlt, wobei hellgelbe Kristalle ausfielen, die in der Kälte abgefrittet wurden. Nach Trocknen im HV (RT, 2 h) wurden 1,02 g (2,9 mmol, 77%) $\underline{\underline{6j}}$ vom Fp. 121-124°C erhalten.

C₁₆H₂₃BNPSe (350,11)

ber.: C 54,89 H 6,62 N 4,00

gef.: C 53,07 H 6,65 N 4,01

4.4.26 1-Diethylamino-4-phenyl-1-bora-4-arsacyclohexa-
dien(2,5), $\underline{\underline{9a}}$

a) radikalisch initiierte Addition mit einmaliger Zugabe von AIBN:

2,30 g (17,3 mmol) Diethylaminodiethinylboran $\underline{\underline{2}}$, 2,71 g (17,6 mmol) Phenylarsin und eine Spatelspitze AIBN wurden in 30 ml Benzol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen im WV erbrachte die Destillation über eine kleine Brücke 1,63 g (5,7 mmol, 33%) eines Gemisches aus $\underline{\underline{9a}}$ und $\underline{\underline{9a'}}$ (2:1) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 110-112°C/10⁻⁴ Torr.

C₁₄H₁₉AsBN ($\underline{\underline{9a}}$) (287,05)

C₁₄H₂₁AsBN ($\underline{\underline{9a'}}$) (289,06)

ber. für $\underline{\underline{9a}}$: C 58,58 H 6,67 N 4,88

gef. : C 58,38 H 7,09 N 5,12

b) radikalisch initiierte Addition mit viermaliger Zugabe von AIBN:

3,70 g (27,8 mmol) 2 und 4,75 (30,8 mmol) Phenylarsin wurden 1 h in 50 ml Benzol unter Rückfluß gekocht. Danach enthielt das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur die Signale der Ausgangsverbindungen. Deswegen wurde - jeweils nach Zugabe einer Spatelspitze AIBN - viermal je 75 min unter Rückfluß erhitzt. Die ^1H -NMR-spektroskopische Kontrolle zeigte, daß nach dem dritten Erhitzen nur noch geringe Mengen der Ausgangsverbindungen vorlagen. Nach Einengen im WV wurden durch Destillation über eine kleine Brücke 3,28 g (11,4 mmol, 41%) eines Gemisches aus 9a und 9a' (5:1) vom Sdp. $112\text{--}114^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr erhalten.

c) thermische Addition:

3,24 g (24,4 mmol) 2 und 4,20 g (27,3 mmol) Phenylarsin wurden in 30 ml Toluol 4 h auf 110°C erhitzt. Danach wurde im ÖV alles Flüchtige abgezogen. Die anschließende Destillation über eine kleine Brücke ergab 3,15 g (11,0 mmol, 45%) eines Gemisches aus 9a und 9a' (2:1) vom Sdp. $110\text{--}112^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr.

Bei allen drei Umsetzungen blieb nach der Destillation viel Zähes Material im Rückstand.

Das Verhältnis von 9a zu 9a' wurde anhand der ^{11}B -NMR-Spektren abgeschätzt, da es sich infolge der Überlappung der Signale nicht mehr aus der Integration der ^1H -NMR-Spektren bestimmen ließ.

4.4.27 Versuche zur Darstellung von 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-arsacyclohexadien(2,5), 8a

a) radikalisch initiiert in Benzol:

2,47 g (15,3 mmol) Diethylaminodipropinylboran 1, 2,71 g (17,6

mmol) Phenylarsin und 65 mg AIBN wurden in 30 ml Benzol 3,5 h, nach Zugabe von weiteren 60 mg AIBN weitere 14 h unter Rückfluß erhitzt.

$\delta^{11}\text{B}$ der Reaktionslösung: 22,5 ppm ($\hat{=}$ 1)

Da keine Reaktion eingetreten war, wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

b) radikalisch initiiert in Dimethoxyethan:

4,28 g (26,6 mmol) 1, 4,61 g (29,9 mmol) Phenylarsin und eine Spatelspitze AIBN wurden in 40 ml Dimethoxyethan 4,5 h unter Rückfluß erhitzt.

$\delta^{11}\text{B}$ der Reaktionslösung: 22,6 ppm ($\hat{=}$ 1).

Nach Verjagen des LM im WV wurden bei der Destillation über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne 3,52 g 1 von Sdp. 49-50°C/10⁻³ Torr abgetrennt.

c) thermisch bei 140°C:

4,29 g (26,6 mmol) 1 und 4,54 g (29,5 mmol) Phenylarsin wurden in 40 ml Xylol 2 h auf 140°C erhitzt. Nach Abziehen des LM im ÖV wurden bei der Destillation 3,81 g 1 zurückerhalten.

d) thermisch bei 180°C:

3,67 g (22,8 mmol) 1 und 4,75 g (30,8 mmol) Phenylarsin wurden unter Rühren 2 h auf 180°C erhitzt, wobei ein gelblicher Feststoff ausfiel.

$\delta^{11}\text{B}$ des Reaktionsgemisches (in CH₂Cl₂):

ein breites Signal mit Maxima bei 22,3 ppm, 30,4 ppm, 35,4 ppm und 37,9 ppm sowie einer Schulter bei 42,5 ppm.

Der Feststoff wurde abgefrittet, mit 2 x 15 ml Hexan gewaschen und bei RT 2 h im HV getrocknet. Man erhielt 0,88 g (1,0 mmol)

Arsenobenzol (AsPh)₆ vom Fp. 206-208°C (Lit.: 204-208°C²¹⁵). Das Filtrat wurde im WV eingeeengt. Die anschließende Destillation bei 10⁻³ Torr über eine kleine Brücke ergab 2,10 g einer farblosen Flüssigkeit, deren Sdp. von 43°C langsam auf 92°C anstieg (Ölbadtemperatur bei 205°C). Im Kolben verblieb viel polymerer Rückstand.

$\delta^{11}\text{B}$ des Destillats (in CH₂Cl₂):

ein breites Signal mit Maxima bei 22,6 ppm, 30,2 ppm und 34,8 ppm sowie Schultern bei 38 ppm und 43 ppm.

$\delta^1\text{H}$ des Destillats (in CH₂Cl₂):

kein Signal im Bereich der Phenylprotonen.

e) mit n-Butyllithium als Katalysator:

Zu 4,75 g (30,8 mmol) Phenylarsin in 25 ml Benzol wurden bei RT 2,5 ml einer 1,6 m Lösung von n-Butyllithium (4 mmol) in Hexan getropft, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Zu diesem Gemisch wurden bei RT 2 ml einer Lösung von 4,95 g (30,7 mmol) 1 in 20 ml Benzol getropft. Da dabei keine Erwärmung eintrat, wurde das Gemisch auf 90°C erhitzt und die restliche Lösung in 2 h zugetropft. Danach wurde noch 30 min bei 90°C gerührt. Der Feststoff (auch in THF unlöslich) wurde abgefrittet und mit 10 ml Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde im WV eingeeengt, die anschließende Destillation führte lediglich zur Rückgewinnung von 2,33 g 1 vom Sdp. 49-50°C/10⁻³ Torr.

4.4.28 Versuch zur Darstellung des 1,3,4,5-Tetramethyl-1-bora-4-arsacyclohexadiens(2,5)

1,21 g (4,7 mmol) 4c und 0,84 g (5,2 mmol) Methylchlorarsin wurden in 15 ml Benzol 2 h bei RT gerührt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigte lediglich die Signale der Ausgangsverbindungen. Danach wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt.

$\delta^1\text{H}$ der Reaktionslösung:

2,3-0,6 ppm (unaufgelöste Signalgruppe), 0,50 ppm (s) (vermutlich Zersetzungsprodukte).

Auf eine weitere Aufarbeitung wurde daher verzichtet.

4.4.29 1-Diethylamino-4-methyl-1-bora-4-arsacyclohexadien(2,5), 2f

2,63 g (9,2 mmol) des Gemisches von 2a und 2a' wurden mit 1,70 g (43,5 mmol) Kalium in 50 ml Dimethoxyethan bei RT gerührt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Nach 15 h wurden 1,10 g Kalium abgefrittet (Verbrauch 0,60 g, 15,3 mmol, 84%). In das Filtrat wurden bei -60°C in 5 min 0,51 g (10,1 mmol) Methylchlorid einkondensiert. Nach Erwärmen auf RT war die Farbe der Lösung hellbraun, ein brauner Feststoff war ausgefallen. Es wurde noch 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen auf die Hälfte im WV wurde der Feststoff abgefrittet und mit 2 x 5 ml Hexan gewaschen. Nach Verjagen der LM im WV erbrachte die Destillation über eine kleine Brücke 0,88 g (3,9 mmol, 43%) des Gemisches aus 2f und 2f' (etwa 2:1; ^{11}B -NMR-spektroskopisch bestimmt) als schwach gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. $69-70^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{AsBN}$ (<u>2f</u>)	(224,98)	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{AsBN}$ (<u>2f'</u>)	(226,99)
ber.: für <u>2f</u> :	C 48,05	H 7,62	N 6,23
gef.:	C 48,04	H 8,05	N 6,34

4.4.30 Versuche zur Darstellung des 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-4-phenyl-1-bora-4-azacyclohexadiens(2,5)

a) 3,42 g (21,2 mmol) Diethylaminodipropinylboran 1 und 2,25 g (24,2 mmol) Anilin wurden in 50 ml Xylol 3 h auf 140°C erhitzt. Nach Einengen im ÖV wies der Rückstand im ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signal bei 22,8 ppm auf. Die anschließende Destillation ergab 2,66 g eines Gemisches aus 1 und Anilin (Molverhältnis 2,6:1, ^1H -NMR spektroskopisch bestimmt) vom Sdp. 48-50°C/10 $^{-3}\cdot 5$ Torr.

b) 3,89 g (24,2 mmol) 1 und 2,52 g (27,1 mmol) Anilin wurden unter Rühren 2 h auf 170°C erhitzt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Gemisches zeigte danach nur ein Signal bei 22,1 ppm. Durch Destillation wurden 1,13 g 1 zurückgewonnen.

$\delta^{11}\text{B}$ des Rückstands (in CH_2Cl_2): 21,8 ppm

$\delta^1\text{H}$ des Rückstands (in CH_2Cl_2): 7,2 ppm (m), 2,23 ppm (s),
1,35 ppm (s) (12:1:3)

4.4.31 Versuch zur Darstellung des 1-Diethylamino-4-phenyl-1-bora-4-azacyclohexadiens(2,5)

1,29 g (9,7 mmol) Diethylaminodiethinylboran 2 und 0,99 g (10,6 mmol) Anilin wurden in 20 ml Xylol 2,5 h auf 140°C erhitzt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigte danach Signale bei 22,2 ppm und -9,2 ppm (Verhältnis etwa 20:1). Wegen der eng beieinander liegenden Siedepunkte der Ausgangsverbindungen wurde auf eine destillative Aufarbeitung verzichtet.

4.4.32 Versuche zur Darstellung des 1-Diethylamino-3,5-dimethyl-1-bora-4-thiacyclohexadiens(2,5)

a) Durch eine auf 80°C erhitzte Lösung von 2,55 g (15,8 mmol) 1 und 96 mg AIBN in 40 ml Benzol wurde 2 h Schwefelwasserstoff gasperlt.

$\delta^{11}\text{B}$ der Reaktionslösung: 22,3 ppm

$\delta^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung: nur zu 1 gehörige Signale.

Nach Entfernen des Benzols im WV und Zugabe von 30 ml Toluol und 112 mg AIBN wurde 2 h unter Einleiten von Schwefelwasserstoff auf 110°C erhitzt.

$\delta^{11}\text{B}$ der Reaktionslösung: 22,9 ppm

Auf weitere Aufarbeitung wurde daher verzichtet.

b) In eine Lösung von 3,42 g (21,2 mmol) 1 und einer Spatelspitze Tetra-n-butylammoniumfluorid in 50 ml THF wurde bei RT Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei sich die Lösung schwach erwärmte und gelb färbte. Nach 1 h wurde auf 70°C erhitzt und das Einleiten 0,5 h fortgesetzt. Die Lösung färbte sich dabei blaugrün.

^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung: keine Signale im Vinylbereich. Nach Verjagen des LM im WV wurden durch Destillation 2,14 g 1 zurückgewonnen. Im Kolben blieb polymerer Rückstand.

4.4.33 Versuche zur Darstellung des 1-Diethylamino-1-bora-4-thiacyclohexadiens(2,5)

a) Eine Lösung von 1,60 g (12,0 mmol) 2 und 69 mg AIBN in 50 ml Benzol wurde unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff 2 h auf 80°C erhitzt. Nach Zugabe weiterer 126 mg AIBN wurde die Umsetzung noch

2 h weitergeführt. Danach wurde das LM im WV verjagt.

$\delta^{11}\text{B}$ des Rückstands (in CH_2Cl_2): 21,7 ppm

b) In eine unter Rückfluß siedende Lösung von 2,14 g (16,1 mmol)

2 in 20 ml Toluol wurde 2 h Schwefelwasserstoff eingeleitet.

$\delta^{11}\text{B}$ der Reaktionslösung: 22,1 ppm

Auf eine weitere Aufarbeitung wurde verzichtet.

4.4.34 Versuch zur Darstellung des 1,3,5-Trimethyl-4-chlor-1,4-diboracyclohexadiens(2,5)

Bei -70°C wurden in 15 min 2,02 g (17,2 mmol) Bortrichlorid in eine Lösung von 3,63 g (14,2 mmol) 1,3,4,4,5-Pentamethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) 4c in 30 ml Pentan kondensiert; dabei fiel ein weißer Niederschlag aus. Beim Erwärmen auf RT färbte sich die Lösung rot. Nach 12-stündigem Rühren bei RT wurde 1 h auf -78°C gekühlt und vom ausgefallenen Dimethyldichlorstannan (^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert; 0,92 g, 4,2 mmol, 29% bezogen auf 4c) kalt abgefrittet. Nach Einengen des roten Filtrats im WV wurde der Rückstand über eine kleine Brücke destilliert. Bei 15 Torr (Ölbadtemperaturen bis 130°C) ging kein Destillat über, bei 10^{-2} Torr (Badtemperaturen bis 200°C) wurden 0,53 g einer gelblichen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit erhalten (Dampftemperatur langsam bis 82°C ansteigend). Im Kolben blieb viel dunkelbrauner Rückstand.

$\delta^{11}\text{B}$ des Destillats (in CDCl_3): 73,6 ppm (breites Signal), 66 ppm (Schulter)

$\delta^1\text{H}$ des Destillats (in CDCl_3): 2,52-0,35 ppm (unaufgelöste Signalgruppe)

4.4.35 nido-1-Phenyl-3,4,6-trimethyl-2,3,4,5-tetracarbahexaboran, 10b

3,31 g (13,4 mmol) Phenylbordibromid in 25 ml Hexan wurden in 3,5 h bei RT zu 2,83 g (11,1 mmol) 4c in 50 ml Hexan getropft, wobei etwas Feststoff ausfiel und sich die Lösung gelb färbte. Nach halbstündigem Rückflußkochen wurde die Lösung im WV auf die

Hälfte eingengt, 15 h auf -78°C gekühlt und kalt vom Niederschlag abgefritten, wobei 1,75 g (5,7 mmol, 51% bezogen auf 4c) Dimethyldibromstannan (^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert) abgetrennt wurden. Das Filtrat wurde erst im WV, dann im HV eingengt. Die anschließende HV-Destillation des flüssigen Rückstands über eine kleine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne erbrachte bei Ölbadtemperaturen bis 200°C 0,82 g 10b (Rohprodukt, Gehalt etwa 85%: 3,6 mmol, 32%) als gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. $63\text{--}65^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr, die mit ca. 15% eines anderen Carborans (erkennbar im ^1H -NMR-Spektrum an Signalen bei 2,08 ppm und -0,33 ppm) sowie einer bromhaltigen Verbindung verunreinigt war. Eine Redestillation brachte keine Anreicherung von 10b.

4.4.36 nido-1,3,4,6-Tetramethyl-2,3,4,5-tetracarbahexaboran, 10a

Zu 3,51 g (13,8 mmol) 4c in 40 ml Pentan wurden bei 0°C in 1 h 5,61 g (30,2 mmol) Methylbordibromid in 40 ml Pentan getropft. Nach 1,5-stündigem Rühren bei RT wurde die Lösung 15 h auf -78°C gekühlt, durch Abfritten vom ausgefallenen Dimethyldibromstannan (^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert; 3,49 g, 11,3 mmol, 82%) befreit und im WV eingengt. ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren deuteten auf die Bildung des Diborylbora-cyclopentens 11a hin. Die Destillation über eine kleine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne lieferte 1,30 g einer hellbraunen Flüssigkeit vom Sdp. $42\text{--}48^{\circ}\text{C}/11$ Torr. Ihre Redestillation ergab 0,69 g (5,2 mmol, 38%) 10a als gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. $43\text{--}44^{\circ}\text{C}/11$ Torr. Signale im ^1H -NMR-Spektrum bei 0,73 ppm, 1,73 ppm, 2.02 ppm und 5,15 ppm zeigten Verunreinigungen an, auch war das Produkt noch bromhaltig.

Zur weiteren Reinigung wurde eine Lösung des Produkts in 5 ml Pentan bei -30°C mit 0,26 g (2,2 mmol) Dimethylaminotrimethylsilan versetzt und 4 d bei RT gerührt. Nach Einengen im WV erbrachte die Destillation über eine kleine Brücke 0,31 g (2,4 mmol, 17%) 10a. Das Produkt war nicht mehr bromhaltig, jedoch zeigte das ^1H -NMR-Spektrum immer noch zusätzliche Signale bei 1,72 ppm, 2,01 ppm und 5,12 ppm, ein Signal bei 0,06 ppm wies auf eine siliziumhaltige Verunreinigung hin. Es gelang deshalb nicht, zufriedenstellende Analysenwerte zu erhalten.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}_2$ (131,82)

ber.: C 72,89 H 10,70

gef.: (C 65,62) H 10,22

4.4.37 1,3,4-Trimethyl-2,5-bis(dimethylaminomethylboryl)-1-boracyclopenten(3), 11b

Zu einer Lösung von 3,63 g (14,2 mmol) 4c in 40 ml Hexan wurden bei 0°C in 1 h 5,70 g (30,7 mmol) Methylbordibromid in 20 ml Hexan getropft. Nach eintägigem Rühren bei RT wurden bei -60°C in 20 min 3,96 g (33,8 mmol) Dimethylaminotrimethylsilan in 20 ml Hexan zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend 15 h auf -78°C gekühlt. Das ausgefallene Dimethyldibromstannan (^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert; 3,71 g, 12,0 mmol, 85%) wurde in der Kälte abgefrittet und das Filtrat im WV eingeeengt. Die anschließende Destillation über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne erbrachte 1,63 g (6,6 mmol, 47%) 11b als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $67-68^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr.

$C_{15}H_{29}B_3N_2$ (245,82)

ber.: C 63,52 H 11,89 N 11,40

gef.: C 62,30 H 11,83 N 11,24

4.4.38 Versuch zur Darstellung des nido-1,3,4-Trimethyl-6-brom-2,3,4,5-tetracarbahexaborans

4,21 g (13,5 mmol) 1-Diethylamino-3,4,4,5-tetramethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien(2,5) 4a in 15 ml Hexan wurden bei $0^{\circ}C$ in 50 min zu 8,17 g (44,0 mmol) Methylbordibromid in 50 ml Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei RT wurde noch 1 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung gelb färbte. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte danach Signale bei 76,9 ppm (Boracyclopenten), 62,9 ppm (Methylbordibromid) und 38,4 ppm (Methyldiethylaminobromboran). Nach 15-stündigem Kühlen auf $-78^{\circ}C$ wurden 3,46 g (11,2 mmol, 83%) Dimethyldibromstannan (1H -NMR-spektroskopisch identifiziert) abgefrittet. Das Filtrat wurde im WV eingeeengt und der Rückstand über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne fraktioniert. Es wurden neben 1,87 g (10,5 mmol, 78%) Diethylaminomethylbromboran¹¹⁷) (1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch identifiziert) vom Sdp. $45-46^{\circ}C/13$ Torr noch 0,68 g eines braunen, an der Luft rauchenden Flüssigkeitsgemisches vom Sdp. $60-66^{\circ}C/13$ Torr erhalten.

$\delta^{11}B$ der zweiten Fraktion (in CH_2Cl_2):

75,3 ppm, 64,4 ppm, 42,7 ppm, 38,5 ppm, 34,3 ppm, 20,9 ppm, -43,1 ppm

δ^1H der zweiten Fraktion (in CH_2Cl_2):

4,27 ppm (s), 2,13 ppm (s), 1,93 ppm (s), 1,53-0,70 ppm (unaufgelöste Signalgruppe), 0,43 ppm (s).

4.4.39 Versuch zur Darstellung des nido-1,6-Dichlor-3,4-dimethyl-2,3,4,5-tetracarbahexaborans

3,18 g (10,2 mmol) 4a in 15 ml Hexan wurden bei 0°C in 1 h zu 7,42 g (63,3 mmol) Bortrichlorid in 40 ml Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei RT wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt, anschließend im WV auf 3/4 des Volumens eingeeengt und 15 h auf -78°C gekühlt. Das ausgefallene Dimethyldichlorstannan (¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert; 1,78 g, 8,1 mmol, 79%) wurde abgefrittet und das Filtrat im WV eingeeengt ($\delta^{11}\text{B}$ des eingeeengten Filtrats: 75,0 ppm, 64,4 ppm, 59,1 ppm und 30,8 ppm). Die Destillation über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne erbrachte neben 0,65 g (4,2 mmol, 41%) Diethylaminodichlorboran vom Sdp. 33-34°C/ 13 Torr lediglich 0,02 g einer gelben, an der Luft rauchenden Flüssigkeit vom Sdp. 55-57°C/ 13 Torr (Ölbadtemperatur bis 220°C). Im Kolben hinterblieb viel schwarzbrauner Rückstand.

$\delta^{11}\text{B}$ der zweiten Fraktion (in CH_2Cl_2):

30,5 ppm, 19,9 ppm

$\delta^1\text{H}$ der zweiten Fraktion (in CH_2Cl_2):

2,27-0,60 ppm (unaufgelöste Signalgruppe)

4.4.40 Phenyldiethinylphosphin, 12a

Eine Lösung von Ethynylmagnesiumbromid (dargestellt aus 5,00 g (0,206 mol) Magnesium und 24,52 g (0,225 mol) Ethylbromid wie in 4.4.1 a) beschrieben) in 340 ml THF wurde bei -30°C unter kräftigem Rühren in 1 h in eine Lösung von 16,51 g (92,2 mmol) Phenyldichlorphosphin in 100 ml Diethylether getropft. Nach Erwärmen auf RT wurde 10 h gerührt und dann bei -20°C mit 250 ml

gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die Etherphase wurde abgetrennt und die wäßrige Lösung viermal mit je 125 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wurden 16 h über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers im WV erbrachte die Destillation des Rückstands über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne 6,17 g (39,0 mmol, 42%) 12a als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 49-50°C/10⁻³ Torr. Beim Erwärmen des Ölbad auf über 100°C erfolgte stürmische Zersetzung des Kolbeninhalts, schwarze teerige Produkte wurden in die Brücke mitgerissen.

C₁₀H₇P (158,14)

ber.: C 75,95

H 4,46

gef.: C(1. 49,66, 2. 52,10) H 1. 4,31 2. 4,49

Die zweite Analyse wurde unmittelbar nach Redestillation der Substanz durchgeführt. Die große Abweichung des C-Werts ist wahrscheinlich durch unvollständige Verbrennung (Bildung von Polymeren) verursacht.

Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren, insbesondere das Verhältnis der Signalintensitäten im ¹H-NMR-Spektrum zeigen eindeutig, daß es sich um reines 12a handelte.

4.4.41 Phenyldipropinylphosphin, 12b

Zu einer Aufschlammung von 8,20 g (178,3 mmol) Propinylolithium in 20 ml Hexan wurden unter Rühren in 90 min bei 0°C 12,75 g (71,2 mmol) Phenyldichlorphosphin in 20 ml Hexan getropft. Das Gemisch wurde 16 h bei RT gerührt und dann 90 min unter Rückfluß erhitzt. Der Feststoff wurde abgefrittet und zweimal mit

25 ml Hexan ausgewaschen. Nach Einengen des Filtrats bei 10^{-1} Torr erbrachte die anschließende Destillation 5,76 g (30,9 mmol, 43%) 12b als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $90-91^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr (nach¹⁹⁷) Sdp. $105^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{P}$ (186,20)

ber.: C 77,41 H 5,95

gef.: C 76,04 H 6,04

4.4.42 1,4-Diphenyl-1,4-diphosphacyclohexadien(2,5), 13a

2,64 g (16,7 mmol) Phenyl-diethinylphosphin 12a, 2,03 g (18,4 mmol) Phenylphosphin und 80 mg AIBN wurden in 50 ml Benzol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Benzols bei 10^{-1} Torr wurde aus dem Rückstand bei 10^{-3} Torr und Ölbadtemperaturen bis 200°C alles Flüchtige absublimiert. Die Resublimation des Rohprodukts bei 10^{-3} Torr und $120-130^{\circ}\text{C}$ Ölbadtemperatur erbrachte 0,84 g (3,1 mmol, 19%) 13a in Form farbloser Kristalle vom Fp. $75-79^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{P}_2$ (268,24)

ber.: C 71,64 H 5,26

gef.: C 70,49 H 5,33

4.4.43 Versuch zur Darstellung des 1,4-Diphenyl-3,5-dimethyl-1,4-diphosphacyclohexadiens(2,5)

2,36 g (12,7 mmol) Phenyl-dipropinylphosphin 12b, 1,51 g (13,7 mmol) Phenylphosphin und 82 mg AIBN wurden in 30 ml Toluol unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen bei 10^{-1} Torr blieb ein gelbes Öl zurück, das sich weder mit Pentan noch mit Hexan noch mit Acetonitril umkristallisieren ließ. Die Destillation bei 10^{-3} Torr

(Ölbad bis 200°C) erbrachte 0,91 g eines gelben Öls, dessen Siedetemperatur kontinuierlich von 90 auf 130°C anstieg.

$\delta^1\text{H}$ des Destillats (in CH_2Cl_2): 7,2 ppm (m), 2,3-1,5 ppm (m), 1,5-0,6 ppm (m), Intensitäten 15:5:1

4.4.44. 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-phosphacyclohexa-
dien(2,5), 14

200 ml einer 0,2 molaren Lösung von Dimethyldiethinylsilan (40 mmol) in THF wurden mit 4,10 g (37,2 mmol) Phenylphosphin und 144 mg AIBN versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des LM bei Normaldruck erbrachte die Destillation des Rückstands über eine Brücke mit kurzer Vigreuxkolonne 0,65 g (3,0 mmol, 8%) 14 als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 62-64°C/10⁻³ Torr. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (in CH_2Cl_2) zeigte neben dem Signal von 14 (-24,9 ppm) ein zweites bei 5,9 ppm (mit etwa 10% der Intensität des ersten).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{PSi}$ (218,31)

ber.: C 66,02 H 6,93

gef.: C 64,02 H 6,60

4.4.45 Versuche zur Darstellung von 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-
stanna-4-phosphacyclohexadien(2,5)

a) aus Dimethyldiethinylstannan und Phenylphosphin:

2,72 g (13,7 mmol) Dimethyldiethinylstannan, 1,75 g (15,9 mmol) Phenylphosphin und 31 mg AIBN wurden in 40 ml Hexan 4 h auf 80°C erhitzt. Danach wurde alles Flüchtige bei 10⁻¹ Torr abgezogen. Die Destillation des Rückstands über eine kleine Brücke ergab 0,49 g einer gelben Flüssigkeit vom Sdp. 95-102°C/10⁻³ Torr (Öl-

badtemperatur bis 220°C)

$\delta^1\text{H}$ des Destillats (in CH_2Cl_2): 7,8-6,1 ppm (m), 0,85- -0,35 ppm (m), Intensitäten 1:2

b) aus Phenyl-diethinylphosphin 12a und Dimethylstannan:

2,20 g (13,9 mmol) 12a, 2,32 g (15,4 mmol) Dimethylstannan und 80 mg AIBN wurden in 50 ml Hexan 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des LM im WV ergab die Destillation des Rückstands bei 10^{-3} Torr 0,93 g einer gelben Flüssigkeit, deren Sdp. langsam bis 60°C anstieg (Ölbadtemperatur bis 200°C).

$\delta^1\text{H}$ des Destillats (in CH_2Cl_2): 7,7-6,4 ppm (m), 0,8- -0,3 ppm (m); Intensitäten 1:1

4.4.46 Versuch zur Darstellung von 1,1,3,5-Tetramethyl-4-phenyl-1-stanna-4-phosphacyclohexadien(2,5)

Zu 3,87 g (17,1 mmol) Dimethyldipropinylstannan in 60 ml Hexan wurden bei RT in 10 min 2,70 g (24,5 mmol) Phenylphosphin in 10 ml Hexan getropft. Nach Zugabe von 39 mg AIBN wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen bei 10^{-1} Torr wurde bei 10^{-3} Torr und Ölbadtemperaturen bis 200°C alles Flüchtige abdestilliert: 2,71 g Kristalle und Flüssigkeit, Sdp. bis 90°C ansteigend. Aus diesem Gemisch ließen sich durch Sublimation bei 10^{-3} Torr 0,62 g (2,73 mmol) Dimethyldipropinylstannan (^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert) abtrennen. Die erneute Destillation des Rückstands ergab 0,38 g einer gelben Flüssigkeit von langsam bis 86°C/ 10^{-3} Torr ansteigendem Sdp. (Ölbadtemperatur bis 195°C).

$\delta^1\text{H}$ des Destillats (in CH_2Cl_2): 7,8-7,0 ppm (m), 2,1-1,3 ppm (m), 0,7- -0,4 ppm (m); Intensitäten 2:2:5

4.4.47 Versuch zur Darstellung von 1,1,2,6-Tetramethyl-4-phenyl-1-stanna-4-phosphacyclohexadien(2,5)

2,04 g (11,0 mmol) Phenyldipropinylphosphin 12b, 1,86 g (12,3 mmol) Dimethylstannan und 72 mg AIBN wurden in 50 ml Hexan 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen im WV erbrachte die Destillation des Rückstands bei 10^{-3} Torr 1,15 g einer gelben Flüssigkeit (Sdp. langsam bis 98°C ansteigend, Ölbadtemperatur bis 200°C).

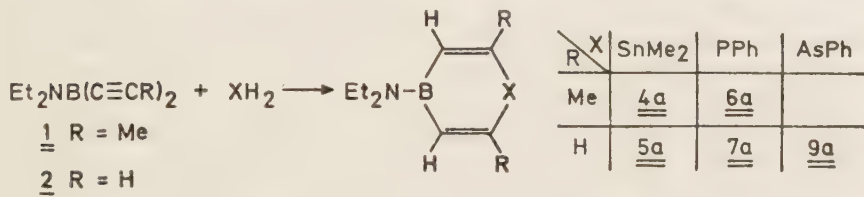
$\delta^1\text{H}$ des Destillats (in CH_2Cl_2): 7,2 ppm (m), 2,2-1,5 ppm (m), 0,4-0,3 ppm (m), Intensitäten 7:6:9

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

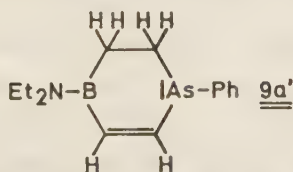
Ziel der Arbeit war es, Aussagen der Regeln von WILLIAMS¹⁹³⁾ und WADE¹⁰⁾ anhand neuer Heterocyclen des Bors (arachno - Systeme) zu überprüfen und durch Substitution der Heteroatome elektronenarme Ringsysteme zu erzeugen, die in nido- oder closo-Systeme umlagern sollten.

5.1 1-Bora-4-heterocyclohexadiene(2,5)

Die radikalisch initiierte Addition von Me_2SnH_2 , PhPH_2 und PhAsH_2 an Dialkylaminodialkynylborane führt zu 1-Bora-4-heterocyclohexadienen (Heteroatom = Sn, P, As).



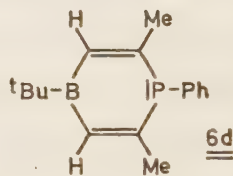
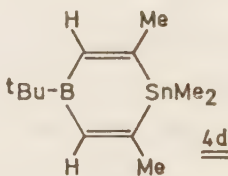
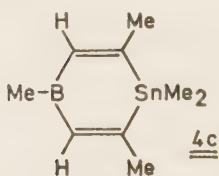
Sie versagt jedoch im System $\text{Et}_2\text{NB}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2/\text{PhAsH}_2$, während bei der Heterocyclenbildung aus $\text{Et}_2\text{NB}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ und PhAsH_2 neben 9a noch das Hydrierungsprodukt 9a' anfällt:



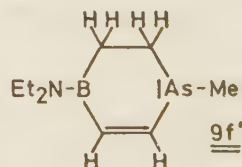
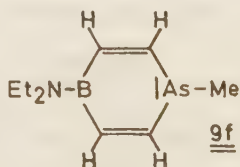
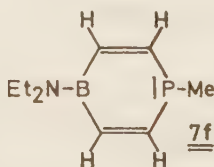
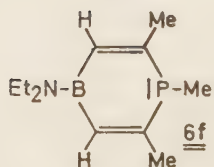
Die relativ hohe Polarität der BN-Bindung in den neuen Heterocyclen bestimmt den Angriff von Elektrophilen und Nucleophilen. Der Weg zu den 1-Alkyl-Derivaten muß den "Umweg" über

die 1-Methoxy-Derivate nehmen, da die direkte Alkylierung von 4a mit LiR oder AlR_3 unübersichtlich und offenbar auch unter Ringöffnung verläuft.

Die hohe Bildungsenthalpie von LiOMe und MeAl(OMe)_2 , verbunden mit ihrer geringen Lewis-Acidität, erlaubt hingegen die glatte Umwandlung der 1-Methoxy-Derivate in 4c, 4d und 6d mittels AlMe_3 oder $^t\text{BuLi}$.



Die durch reduktive Spaltung der P-Ph- bzw. As-Ph-Bindung mit Alkalimetallen zugänglichen nucleophilen Anionen der Boraphospha- und Boraarsacyclohexadiene reagieren mit CH_3Cl zu den entsprechenden P- CH_3 - bzw. As- CH_3 -Derivaten 6f, 7f, 9f und 9f'. In den Anionen scheint die Ladung an den Heteroatomen P und As lokalisiert zu sein; für eine weitere Reduktion der Heterocyclen liegen keine Anzeichen vor.

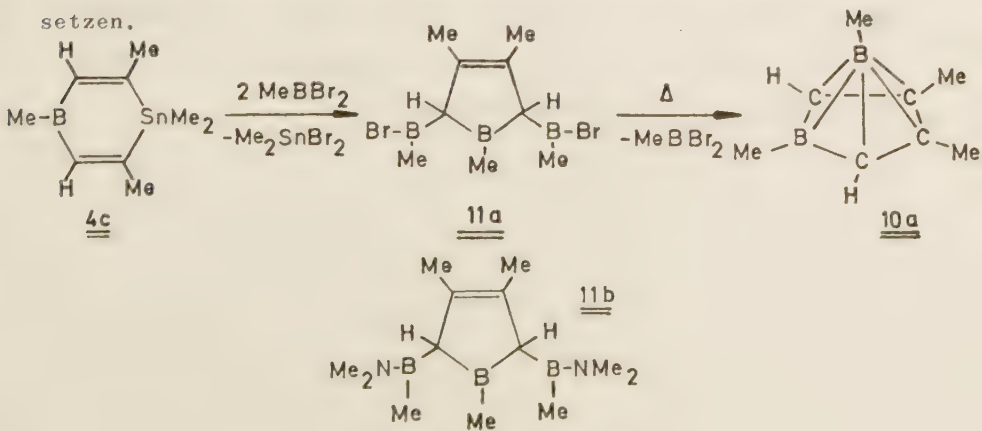


Die NMR-spektroskopischen Daten der 1-Bora-4-heterocyclohexadiene belegen eine Einbeziehung des Bor- p_z -Orbitals in das π -System der cis-Vinylengruppierungen, die umso stärker ist, je weniger die Elektronenlücke am Bor durch π -Rückbindung des exocyclischen Liganden abgesättigt wird.

Aus den NMR-spektroskopischen Daten der Boraphosphacyclohexadiene ergeben sich keine Hinweise auf eine Einbeziehung des freien Elektronenpaares des Phosphors in das Doppelbindungs- π -System der BC_4 -Einheit; somit verfügen diese Heterocyclen über kein 6π -Elektronensystem. Die neuen Heterocyclen verfügen über 18 Gerüstelektronen. Nach WADE¹⁰⁾ sind daher keine Umlagerungen in Polyeder zu erwarten, in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

5.2 1,4-Diboracyclohexadiene(2,5)

Nach den Ergebnissen von ASHE^{5,6)} müßten 1-Bora-4-stannacyclohexadiene mit geeigneten difunktionellen Boranen 1,4-Diboracyclohexadiene liefern, die als 16-Gerüstelektronensysteme in nido-Carborane umlagern sollten. Carborane sind tatsächlich die Reaktionsprodukte der Einwirkung von $MeBBr_2$ bzw. $PhBBr_2$ auf das Pentamethyl-1-bora-4-stannacyclohexadien 4c. Dabei läßt sich zeigen, daß ein 2,5-Diboryl-1-boracyclopenten(3), 11a, Zwischenstufe ist, die als stabiles 2,5-Bis(dimethylaminomethylboryl)-Derivat 11b abgefangen werden kann. Die erforderliche C-C-Verknüpfung muß bereits in einem frühen Stadium der Reaktion einsetzen.



5.3 1-Hetero-4-phosphacyclohexadiene(2,5)

Die radikalisch initiierte Addition von Phenylphosphin an Phenyldiethinylphosphin 12a lieferte das 1,4-Diphenyl-1,4-diphosphacyclohexadien(2,5), 13a:



Analog wurde 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-phosphacyclohexadien(2,5) 14 durch radikalisch initiierte Addition von Phenylphosphin an Dimethyldiethinylsilan dargestellt. Auch diese Heterocyclen neigen erwartungsgemäß nicht zur Umlagerung.

Die in der vorliegenden Studie erarbeiteten Ergebnisse stehen im Einklang mit den Regeln von WILLIAMS¹⁹³⁾ und WADE¹⁰⁾, nur bei Systemen, die zu Diboracyclohexadienen führen könnten, wurde eine Polyederbildung beobachtet.

6 Literaturverzeichnis

- 1) E.HÜCKEL, Z.Phys. 70,204(1931).
- 2) D.NÖLLE, Dissertation, Univ. München, 1975.
- 3) W.WINTERSTEIN, Dissertation, Univ. München, 1977.
- 4) H.FUSSTETTER, Dissertation, Univ. München, 1977.
- 5) A.J.ASHE III und P.SHU, J.Am.Chem.Soc. 93,1804 (1971).
- 6) A.J.ASHE III, E.MEYERS, P.SHU, T.V.LEHMANN und J.BASTIDE, J.Am.Chem.Soc. 97,6865 (1975).
- 7) G.E.HERBERICH, G.GREISS und H.F.HEIL, Angew.Chem. 82, 838 (1970); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 9,805 (1970).
- 8) G.E.HERBERICH und H.J.BECKER, Angew.Chem. 87,196 (1975); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 14,184 (1975).
- 9) K.WADE, Chem.Comm. 1971, 792.
- 10) K.WADE, Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 18,1 (1976).
- 11) T.P.ONAK und G.T.F.WONG, J.Am.Chem.Soc. 92,5226 (1970).
- 12) P.BINGER, Tetrahedron Lett. 1966, 2675.
- 13) P.BINGER, Angew.Chem. 80,288 (1968); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 7,286 (1968).
- 14) P.L.TIMMS, J.Am.Chem.Soc. 90,4585 (1968).
- 15) R.A.JACOBSON und W.N.LIPSCOMB, J.Chem.Phys. 31,605 (1959).
- 16) M.B.HURSTHOUSE, J.KANE und A.G.MASSEY, Nature (London) 228,659 (1970).
- 17) L.J.GUGGENBERGER, Inorg.Chem. 8,2771 (1969).
- 18) L.J.GUGGENBERGER, Inorg.Chem. 7,2260 (1968).
- 19) H.G.WEISS, W.J.LEHMANN und I.SHAPIRO, J.Am.Chem.Soc. 84,3840 (1962).
- 20) B.WRACKMEYER und H.NÖTH, Z.Naturforsch. 29b, 564 (1974).
- 21) R.K.SUMMERBELL und R.R.UMHOEFER, J.Am.Chem.Soc. 61,3020(1939).
- 22) W.E.PARHAM, H.WYNBERG und F.L.RAMP, J.Am.Chem.Soc. 75,2065 (1953).
- 23) W.E.PARHAM, B.GADSBY und R.A.MIKULEC, J.Org.Chem. 24, 1819 (1959).
- 24) R.A.SULZBACH und A.F.M.IQBAL, Angew.Chem. 83,145 (1971); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 10,127 (1971).
- 25) H.P.BECKER und W.P.NEUMANN, J.Organomet.Chem. 37,57 (1972).
- 26) W.SCHROTH und J.PESCHEL, Z.Chem. 4,271 (1964).
- 27) A.M.AGUIAR, K.C.HANSEN und G.S.REDDY, J.Am.Chem.Soc. 89, 3067 (1967).

- 28) A.M.AGUIAR und K.C.HANSEN, J.Am.Chem.Soc. 89,4235 (1967).
- 29) M.SIMALTY und H.CHAHINE, Bull.Soc.Chim. France 1968, 4938.
- 30) M.E.VOL'PIN und D.N.KURSANOV, Izv.Acad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1960,1903; Bull.Acad.Sci. USSR, Div.Chem.Sci. 1960,1783.
- 31) M.E.VOL'PIN, Y.D.KORESHKOV, V.G.DULOVA und D.N.KURSANOV, Tetrahedron 18,107 (1962).
- 32) M.E.VOL'PIN, V.G.DULOVA und D.N.KURSANOV, Izv.Acad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1963,727; Bull.Acad.Sci. USSR, Div.Chem. Sci. 1963, 649.
- 33) M.E.VOL'PIN, Y.D.KORESHKOV und D.N.KURSANOV, Izv.Acad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1961,1355; Bull.Acad.Sci. USSR, Div.Chem. Sci. 1961,1262.
- 34) F.JOHNSON und R.S.GOHLKE, Tetrahedron Lett. 1962,1291.
- 35) F.JOHNSON, R.S.GOHLKE und W.A.NASUTAVICUS, J.Organomet. Chem. 3,233 (1965).
- 36) R.WEST und R.E.BAILEY, J.Am.Chem.Soc. 85,2871 (1963).
- 37) M.E.VOL'PIN, Y.T.STRUCHKOV, L.V.VILKOV, V.S.MASTYUKOV, V.G.DULOVA und D.N.KURSANOV, Izv.Acad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1963,2067; Bull.Acad.Sci. USSR, Div.Chem.Sci. 1963,1909.
- 38) M.E.VOL'PIN, V.G.DULOVA, Y.T.STRUCHKOV, N.K.BOKIY und D.N.KURSANOV, J.Organomet.Chem. 8,87 (1967).
- 39) P.G.HARRISON, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 8,555 (1972).
- 40) F.JOY, M.F.LAPPERT und B.PROKAI, J.Organomet.Chem. 5, 506 (1966).
- 41) M.F.LAPPERT, private Mitteilung an R.KÖSTER, zitiert in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk, 8.Aufl., Bd. 15, S.155; Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1974.
- 42) J.C.WILLIAMS Jr., J.A.KUCZKOWSKI, N.A.PORTNOY, K.S.YONG, J.D.WANDER und A.M.AGUIAR, Tetrahedron Lett. 1971, 4749.
- 43) M.SIMALTY und L.V.CHAU, Tetrahedron Lett. 1970, 4371.
- 44) J.W.LOWN und M.H.AKHTAR, J.Chem.Soc. Perkin Trans. I 1973, 683.
- 45) J.MEIJER, P.VERMEER, H.D.VERKUIJSSE und L.BRANDSMA, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 92,1326 (1973).
- 46) M.SCHOUFFS, J.MEIJER, P.VERMEER und L.BRANDSMA, Rec.Trav. Chim.Pays-Bas 93,241 (1974).
- 47) A.J.ASHE III, J.Am.Chem.Soc. 93,3293 (1971).

- 48) G.MÄRKL und F.KNEIDL, Angew.Chem. 85,990 (1973);
Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 12,931 (1973).
- 49) G.MÄRKL und D.MATTHES, Tetrahedron Lett. 1976, 2599.
- 50) G.E.HERBERICH, E.BAUER, J.HENGESBACH, U.KÖLLE, G.HUTTNER
und H.LORENZ, Chem.Ber. 110,760 (1977).
- 51) H.C.BROWN, H.NAMBU und M.M.ROGIC, J.Am.Chem.Soc. 91,
6852 (1969).
- 52) J.HOOZ und S.LINKE, J.Am.Chem.Soc. 90,5936 (1968).
- 53) D.J.PASTO und P.W.WOJTKOWSKI, Tetrahedron Lett. 1970, 215.
- 54) R.KÖSTER, H.-J.HORSTSCHÄFER und P.BINGER, Liebigs Ann.Chem.
717,1 (1968).
- 55) E.C.ASHBY und W.E.FOSTER, J.Org.Chem. 29,3225 (1964).
- 56) J.SOULIE und P.CADIOT, Bull.Soc.Chim. France 1966, 3846.
- 57) J.SOULIE und P.CADIOT, Bull.Soc.Chim. France 1966, 3850.
- 58) G.RUB, Diplomarbeit, Universität München, 1975.
- 59) E.C.ASBY und W.E.FOSTER, Abstracts of Papers, 133rd Meeting,
American Chemical Society, San Francisco, April 1958, S.36L;
zitiert von D.S.MATTESON und K.PEACOCK, J.Am.Chem.Soc.82,
5759 (1960).
- 60) T.H.VAUGHN, G.F.HENNION, R.R.VOGT und J.A.NIEUWLAND,
J.Org.Chem. 2,1 (1937).
- 61) M.PICON, Bull.Soc.Chim. France 29,709 (1921).
- 62) R.MERENYI, pers.Mitteilung an V.JÄGER (1969),
H.G.VIEHE, R.VERBRUGGEN und V.JÄGER, unveröffentlichte
Arbeiten (1970); zitiert von V.JÄGER in HOUBEN-WEYL "Die Metho-
den der Organischen Chemie", 5/2a; S.391, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart (1977).
- 63) T.F.RUTLEDGE, J.Org.Chem. 22,649 (1957).
- 64) J.F.NORMANT, Bull.Soc.Chim. France 1965, 859.
- 65) M.M.MIDLAND, J.Org.Chem. 40,2250 (1975).
- 66) O.F.BEUMEL, Jr. und R.F.HARRIS, J.Org.Chem. 28,2775 (1963).
- 67) L.SKATTEBOL, E.R.H.JONES und M.WHITING, Org.Synth. 39,56
(1959).
- 68) W.BAIER, Zulassungsarbeit, Universität München, 1975.
- 69) B.WRACKMEYER, pers.Mitteilung (1977).
- 70) W.VOSKUIL und J.F.ARENS, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 83,1301 (1964).
- 71) C.CHARRIER, W.CHODKIEWICZ und P.CADIOT, Bull.Soc.Chim. France
1966, 1003.

- 72) W.VOSKUIL und J.F.ARENS, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 81, 993 (1962).
- 73) R.EASTMOND, T.R.JOHNSON und D.R.T.WALTON, Tetrahedron 28, 4601 (1972).
- 74) U.KRÜERKE, J.Organomet.Chem. 21,83 (1970).
- 75) H.CZEMPIK, Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1957.
- 76) B.WRACKMEYER und H.NÖTH, Chem.Ber. 110,1086 (1977).
- 77) W.BECK, W.BECKER, H.NÖTH und B.WRACKMEYER, Chem.Ber.105, 2883 (1972).
- 78) J.B.STOTHERS, Carbon-13-NMR-Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.
- 79) D.ROSENBERG und W.DRENTH, Tetrahedron 27,3893 (1971).
- 80) D.ROSENBERG, J.W. de HAAN und W.DRENTH, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 87,1387 (1968).
- 81) P.JUTZI, J.Organomet.Chem. 19, P 1 (1969).
- 82) P.JUTZI, Chem.Ber. 104,1455(1971).
- 83) H.A.MEINEMA, C.J.R.CRISPIM ROMAO und J.G.NOLTES, J.Organomet.Chem. 55,139(1973).
- 84) M.MÜLLER, Zulassungsarbeit, Universität München, 1977.
- 85) W.P.NEUMANN und R.SOMMER, Liebigs Ann.Chem. 675,10(1964).
- 86) A.J.LEUSINK und J.W.MARSMAN, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 84, 1123(1965).
- 87) A.J.ASHE III, W.-T.CHAN und E.PEROZZI, Tetrahedron Lett. 1975,1083.
- 88) G.MÄRKL, D.MATTHES, A.DONAUBAUER und H.BAIER, Tetrahedron Lett. 1975,3171.
- 89) G.MÄRKL und F.KNEIDL, Angew.Chem. 86,745(1974); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 13,667(1974).
- 90) G.MÄRKL, H.BAIER und S.HEINRICH, Angew.Chem. 87,743(1975); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 14,710(1975).
- 91) G.MÄRKL, H.KELLERER und W.KNEIDL, Tetrahedron Lett. 1975,2411.
- 92) J.G.NOLTES und G.J.M.van der KERK, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 81,41(1962).
- 93) H.J.BECHER, Z.Anorg.Allg.Chem. 288,235(1956).

- 94) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, J.Organomet.Chem. 11,399(1968).
- 95) W.GERRARD, M.F.LAPPERT und C.A.PEARCE,
J.Chem.Soc. 1957,381.
- 96) G.E.COATES, J.Chem.Soc. 1950,3481.
- 97) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, J.Organomet.Chem. 12,23(1968).
- 98) G.GRÜTTNER, E.KRAUSE und M.WIERNIK, Ber.Dtsch.Chem.Ges.
50,1549(1917).
- 99) R.KÖSTER, Liebigs Ann.Chem. 618,31(1958).
- 100) G.W.KRAMER und H.C.BROWN, J.Organomet.Chem. 73,1(1974).
- 101) D.SEIFERTH und M.A.WEINER, J.Am.Chem.Soc.83,3583(1961).
- 102) G.MÄRKL und P.HOFMEISTER, Tetrahedron Lett. 1976,3419.
- 103) F.G.MANN und I.T.MILLAR, J.Chem.Soc. 1952,4453.
- 104) A.R.STILES, F.F.RUST und W.E.VAUGHAN, J.Am.Chem.Soc.74,
3283(1952).
- 105) H.C.BROWN, U.S.Pat. 2.584.112 (5.2.1952); C.A. 46,
9580 h (1952).
- 106) G.MÄRKL und R.POTTHAST, Angew.Chem. 79,58(1967);
Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 6,86(1967).
- 107) G.MÄRKL und G.DANNHARDT, Tetrahedron Lett. 1973,1455.
- 108) H.-O.BERGER und H.NÖTH, Z.Naturforsch. 30b, 641(1975).
- 109) J.PELLON, J.Am.Chem.Soc. 83,1915(1961).
- 110) R.P.WELCHER und N.E.DAY, J.Org.Chem. 27,1824(1962).
- 111) P.TAVS, Angew.Chem. 81,742(1969); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.
8,751(1969).
- 112) G.MÄRKL, Phosphorus and Sulfur 3,77(1977).
- 113) L.MAIER in G.M.KOSOLAPOFF und L.MAIER, Organic Phosphorous
Compounds, Wiley Interscience New York,London,Sidney,
Toronto 1972, Bd. 1, 106.
- 114) L.MAIER, D.SEIFERTH, F.G.A.STONE und E.G.ROCHOW, J.Am.Chem.
Soc. 79,5884(1957).
- 115) H.NÖTH und D.DONG, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 116) D.S.MATTESON, J.Am.Chem.Soc. 82,4228 (1960).
- 117) K.MAIER, Dissertation, Univ.Marburg, 1971.
- 118) K.BARLOS, Dissertation, Univ.München, 1977.
- 119) N.DAVIDSON und H.C.BROWN, J.Am.Chem.Soc. 64,316(1942).
- 120) E.G.HOFFMANN, Liebigs Ann.Chem. 629,104(1960).
- 121) R.KÖSTER, Angew.Chem. 73,66(1961).

- 122) L.MAIER in Lit. 113)S.23.
- 123) L.MAIER in Lit. 113)S.41.
- 124) E.H.BRAYE, I.CAPLIER und R.SAUSSEZ, Tetrahedron 27, 5523(1971).
- 125) W.EGAN, R.TANG, G.ZON und K.MISLOW, J.Am.Chem.Soc. 92, 1442(1970).
- 126) G.MÄRKL und H.HAUPTMANN, Angew.Chem. 84,438(1972); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 11,439(1972).
- 127) A.D.BRITT und E.T.KAISER, J.Phys.Chem. 69,2775(1965).
- 128) A.D.BRITT und E.T.KAISER, J.Org.Chem. 31,112(1966).
- 129) C.THOMSON und D.KILCAST, Angew.Chem. 82,325(1970); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 9,310(1970).
- 130) G.MÄRKL und R.POTTHAST, Tetrahedron Lett. 1968,1755.
- 131) A.CAHOURS und A.W.HOFMANN, Liebigs Ann.Chem. 104,1(1857).
- 132) S.A.BUCKLER, J.Am.Chem.Soc. 84,3093(1962).
- 133) H.C.BROWN, M.M.MIDLAND und G.W.KABALKA, J.Am.Chem.Soc. 93,1024(1971).
- 134) K.D.BERLIN und G.B.BUTLER, J.Org.Chem. 26,2537(1961).
- 135) D.BRANDES und A.BLASCHETTE, J.Organomet.Chem. 73,217(1974).
- 136) G.MÄRKL und H.HAUPTMANN, Tetrahedron Lett. 1968,3257.
- 137) G.MÄRKL und H.HAUPTMANN, Tetrahedron 32,2131(1976).
- 138) G.MÄRKL, H.BAIER und R.LIEBL, Synthesis 1977,842.
- 139) A.J.ASHE III und T.W.SMITH, Tetrahedron Lett. 1977,407.
- 140) A.TZSCHACH und W.LANGE, Chem.Ber. 95,1360(1962).
- 141) V.JÄGER und H.G.VIEHE in Houben-Weyl: "Die Methoden der Organischen Chemie" Bd. V/2a, S.713; Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 142) J.CHAUVELIER, Ann.Chim. 3,393(1948).
- 143) J.CHAUVELIER, Bull.Soc.Chim. France 1954,734.
- 144) K.E.SCHULTE, J.REISCH und H.WALKER, Chem.Ber. 98,98(1965).
- 145) A.NAAKTGEBOREN, J.MEIJER, P.VERMEER und L.BRANDSMA, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 94,92(1975).
- 146) W.D.ENGLISH, A.L.MC.CLOSKEY und H.STEINBERG, J.Am.Chem. Soc. 83,2122(1961).
- 147) siehe Lit.141), S.743.
- 148) K.E.SCHULTE, J.REISCH und L.HÖRNER, Chem.Ber. 95, 1943(1962).

- 149) D.S.MATTESON, *J.Org.Chem.* 27,275(1962).
- 150) I.KUWAJIMA, T.MUROFUSHI und E.NAKAMURA, *Synthesis* 1976,602.
- 151) C.D.GOOD und D.M.RITTER, *J.Am.Chem.Soc.* 84,1162(1962).
- 152) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, *Chem.Ber.* 99,1049(1966).
- 153) B.WRACKMEYER und H.NÖTH, *Chem.Ber.* 109,1075(1976).
- 154) L.KILLIAN und B.WRACKMEYER, *J.Organomet.Chem.*, im Druck.
- 155) L.S.BARTELL und L.O.BROCKWAY, *J.Chem.Phys.* 32,512(1960).
- 156) H.K.WANG, *Acta Chem.Scand.* 19,879(1965).
- 157) K.N.SCOTT und W.N.BREY, *Inorg.Chem.* 8,1703(1969).
- 158) T.BUNDGAARD und H.J.JAKOBSEN, *Tetrahedron Lett.* 1972,3353.
- 159) T.A.ALBRIGHT, W.J.FREEMAN und E.E.SCHWEIZER, *J.Org.Chem.* 40,3437(1975).
- 160) L.W.HALL, J.D.ODOM und P.D.ELLIS, *J.Am.Chem.Soc.* 97,4527(1975).
- 161) Y.YAMAMOTO und I.MORITANI, *J.Org.Chem.* 40,3434(1975).
- 162) W.MCFARLANE, B.WRACKMEYER und H.NÖTH, *Chem.Ber.* 108,3831(1975).
- 163) G.E.HERBERICH und B.HESSNER, *Z.Naturforsch.* 33b, 180(1978).
- 164) H.G.KUIVILA, J.L.CONSIDINE, R.H.SARMA und R.J.MYNOTT, *J.Organomet.Chem.* 111,179(1976).
- 165) G.A.GRAY und S.E.CREMER, *Chem.Comm.* 1972,367.
- 166) J.J.BREEN, S.I.FEATHERMAN, L.D.QUIN und R.C.STOCKS, *Chem.Comm.* 1972,657.
- 167) L.D.QUIN, S.G.BORLESKE und R.C.STOCKS, *Org.Magn.Reson.* 5,161(1973).
- 168) S.CAWLEY und S.S.DANYLUK, *J.Phys.Chem.* 68,1240(1964).
- 169) J.B.HENDRICKSON, M.L.MADDOX, J.J.SIMS und H.D.KAESZ, *Tetrahedron* 20,449(1964).
- 170) L.D.QUIN, J.G.BRYSON und C.G.MORELAND, *J.Am.Chem.Soc.* 91,3308(1969).
- 171) J.P.ALBRAND, D.GAGNAIRE und J.B.ROBERT, *Chem.Comm.* 1968,1469.
- 172) J.P.ALBRAND, D.GAGNAIRE, M.PICARD und J.B.ROBERT, *Tetrahedron Lett.* 1970,4593.
- 173) L.D.QUIN, J.P.GRATZ und T.P.BARKET, *J.Org.Chem.* 33,1034(1968).
- 174) N.E.WAITE und J.C.TEBBY, *J.Chem.Soc. C* 1970,386.
- 175) L.KILLIAN und B.WRACKMEYER, *J.Organomet.Chem.* 132,213(1977).
- 176) L.KILLIAN und B.WRACKMEYER, *J.Organomet.Chem.* 148,137(1978).
- 177) P.G.HARRISON, S.E.ULRICH und J.J.ZUCKERMAN, *J.Am.Chem.Soc.* 93,5398(1971).

- 178) B.K.HUNTER und L.W.REEVES, Can.J.Chem. 46,1399(1968).
- 179) J.D.KENNEDY und W.MCFARLANE, Rev.Silicon,Germanium,Tin and Lead Chem. 1,235(1974).
- 180) J.R.VAN WAZER und J.H.LETCHER, in M.GRAYSON, E.J.GRIFFITH, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol.5, Interscience 1967.
- 181) S.O.GRIM and W.MCFARLANE, Nature 208,995(1965).
- 182) S.O.GRIM, W.MCFARLANE und E.F.DAVIDOFF, J.Org.Chem. 32, 781(1967).
- 183) F.MATHEY und R.MANKOWSKI-FAVELIER, Org.Magn.Reson. 4, 171(1972).
- 184) F.MATHEY, Tetrahedron 28,4171(1972).
- 185) L.HORNER, H.WINKLER, A.RAPP, A.MENTRUP, H.HOFFMANN und P.BECK, Tetrahedron Lett. 1961,161.
- 186) A.K.HOLLIDAY, W.READE, K.R.SEDDON und I.A.STEER, J.Organomet.Chem. 67,1(1974).
- 187) J.L.OCCOLOWITZ, Tetrahedron Lett. 1966, 5291.
- 188) I.GRANOTH in E.J.GRIFFITH, M.GRAYSON, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 8, S.41, Interscience, 1976.
- 189) H.C.BROWN, Hydroboration, W.A.Benjamin Inc. New York 1962.
- 190) P.BINGER und R.KÖSTER, Tetrahedron Lett. 1965, 1901.
- 191) H.-O.BERGER, J.KRONER und H.NÖTH, Chem.Ber. 109, 2266(1976).
- 192) R.HOFFMANN und W.N.LIPSCOMB, J.Chem.Phys. 36,2179(1962).
- 193) R.E.WILLIAMS, Adv.Inorg.Chem. Radiochem. 18,67(1976).
- 194) R.KÖSTER und M.A.GRASSBERGER, Angew.Chem. 79,197(1967); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 6,218(1967).
- 195) V.R.MILLER und R.N.GRIMES, Inorg.Chem. 11,862(1972).
- 196) J.P.PASINSKI und R.A.BEAUDET, Chem.Comm. 1973,928.
- 197) P.CADIOT und W.CHODKIEWICZ in H.G.VIEHE, The Chemistry of Acetylenes, S.951, Marcel Dekker, New York 1969.
- 198) M.C.HENRY und J.G.NOLTES, J.Am.Chem.Soc. 82,561(1960).
- 199) R.K.HARRIS, Can.J.Chem. 42,2275(1964).
- 200) A.M.AGUIAR und D.DAIGLE, J.Am.Chem.Soc. 86,2299(1964).
- 201) L.H.LONG, H.J.EMELEUS und H.V.A.BRISCOE, J.Chem.Soc.1946,112
- 202) M.R.STOBER, K.W.MICHAEL und J.L.SPEIER, J.Org.Chem. 32, 2740(1967).
- 203) P.G.COOKSON, A.G.DAVIES und N.FAZAL, J.Organomet.Chem. 99, C 31 (1975).

- 204) D.T.HURD, J.Org.Chem. 13,711(1948).
- 205) H.J.BERTHOLD, G.GROH und K.STOLL, Z.Anorg.Allg.Chem. 371, 53 (1969).
- 206) J.GOUBEAU, M.RAHTZ und H.J.BECHER, Z.Anorg.Allg.Chem. 275, 161 (1954).
- 207) G.BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, S.707, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.
- 208) A.E.FINHOLT, A.C.BOND,Jr., K.E.WILZBACH und H.I.SCHLESINGER, J.Am.Chem.Soc. 69,2692(1947).
- 209) R.C.TAYLOR, R.KOLODNY und D.B.WALTERS, Synth.Inorg.Metal-org.Chem. 3,175(1973).
- 210) C.S.PALMER und R.ADAMS, J.Am.Chem.Soc. 44,1356(1922).
- 211) H.E.ULMER, L.C.D.GROENWEGHE und L.MAIER, J.Inorg.Nucl.Chem. 20,82(1961).
- 212) E.R.COBBURN, Org.Synth. 27,65(1948).
- 213) C.D.HURD, R.N.MEINERT, L.U.SPENCE, J.Am.Chem.Soc. 52, 1138(1930).
- 214) T.V.TALALAEVA, G.V.TIMOFEYUK, A.N.RODIONOV und K.A.KOCHESHKOV, Izv.Acad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1965, 1607, Bull.Acad. Sci. USSR, Div.Chem.Sci. 1965,1570.
- 215) J.W.B.REESOR und G.F.WRIGHT, J.Org.Chem. 22,382(1957).

Dank

Meinen Kollegen danke ich für zahlreiche Ratschläge, anregende Diskussionen und die stete Bereitschaft zu Hilfe und Zusammenarbeit. Für die Aufnahme zahlreicher ^{11}B -NMR-Spektren bedanke ich mich bei den Herren Dipl.-Chem. W. Biffar, Dr. H. Fußstetter, Dr. R. Goetze, H.-P. Pommerening, Dipl.-Chem. M. Seitz, Dr. T. Taeger, Dr. L. Waldmann und Dr. B. Wrackmeyer, dem ich darüber hinaus wegen zahlreicher ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren zu besonderem Dank verpflichtet bin.

Dank gebührt auch den Herren Dipl.-Chem. T. v. Criegern, P. Mayer und Dr. J. Weinmaier für ^{31}P -NMR-Spektren, Frau Ziegler und Frau Jontczak für zahlreiche ^1H -NMR-Spektren und Frau Hanatschek für IR-Spektren. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Dr. Bachhuber und Frau Ewald für die Aufnahme von Massenspektren sowie bei Frau Moser und Herrn Schönauer für die Durchführung von Mikroanalysen. Herrn Lenke und Herrn Giesa gebührt besonderer Dank für die sorgfältige und prompte Erledigung aller glastechnischen Arbeiten. Fräulein U. Britzke bin ich für die Anfertigung der meisten Zeichnungen und Frau v. Heydebrand für ihre Mühe beim "Tippen" der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Für die präparative Mitarbeit im Rahmen ihrer Ausbildung sei Fräulein B. Röder (Forschungspraktikum) sowie den Herren W. Baier und M. Müller (Zulassungsarbeit) gedankt. Herrn Dipl.-Phys. F. Bachmann gilt mein besonderer Dank für seine Hilfe bei massenspektroskopischen Berechnungen.

Lebenslauf

Hans-Otto Rudolf Berger

geb. am 21.12.1948 in Amberg/Opf.

Eltern: Dr.jur. Otto Berger, Oberstaatsanwalt

Ursula Berger, geb. Klemm

ab Sept.1954 Volksschule in Amberg

ab Sept.1959 Gregor-Mendel-Gymnasium (mathematisch-natur-
wissenschaftlich) in Amberg

Juli 1968 Abitur

ab SS 1969 Studium der Chemie an der Universität München

Mai 1971 Diplomchemiker-Vorprüfung

Juli 1973 mündlicher Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung

ab Sept.1973 Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für
Anorganische Chemie der Universität München un-
ter Anleitung von Prof. Dr. H. Nöth

seit Sept.1974 Anfertigung der Doktorarbeit unter derselben
Leitung

seit Sept.1977 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaft-
lichen Assistenten

